

ADSORPTION VON KRYPTON AN GLASOBERFLÄCHEN.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT der
JOHANN-WOLFGANG-GOETHE-UNIVERSITÄT
zu Frankfurt am Main

Vorgelegt von
HANS SCHLOTTER
aus Amberg

1962
=

Gedruckt mit Genehmigung der naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe Universität
Frankfurt



Dekan Professor Dr. K. Egle

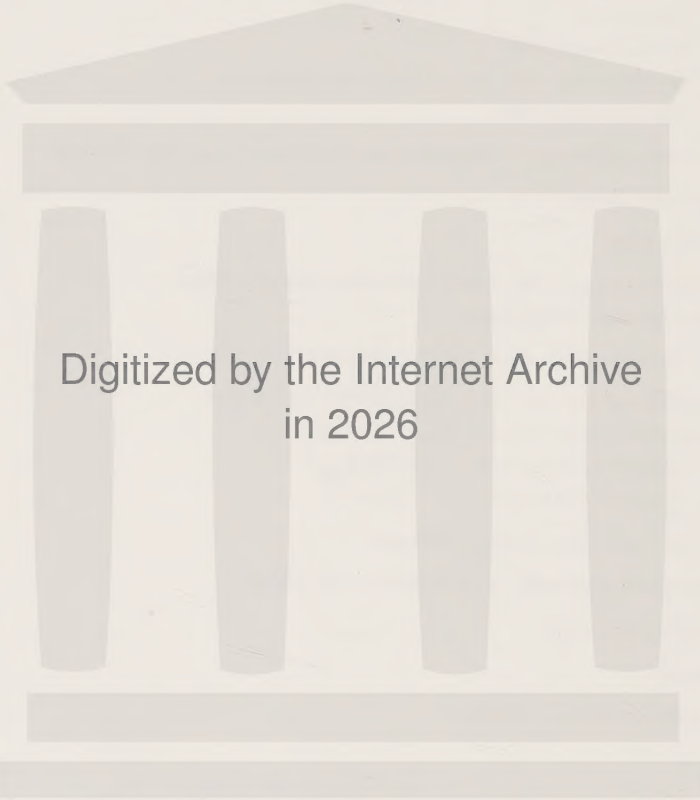
1. Gutachter Professor Dr. Royen
2. Gutachter Professor Dr. Hauffe

Tag der mündlichen Prüfung 22. Juni 1962

Tag der Promotion 30. Juli 1962

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Messung der Glasoberfläche nach der BET-Methode	6
	a) Methode	6
	b) Apparatur	7
	c) KNUDSEN-Effekt	7
	d) Berechnung der adsorbierten Gasmenge	9
	e) Die Adsorbenden	10
3	Zusammensetzung, Herkunft und Vorbereitung der Proben	11
4	Meßergebnisse	13
5	Diskussion	14
6	Betrachtungen zur Oberflächenstruktur eines Natrium-Silikatglases	16
7	Der thermische Abbau der Wasservorbelegung	20
8	Beeinflussung der Kryptonadsorption durch chemisorbierte Schichten	30
	a) Wasseradsorption	31
	b) Methanoladsorption	37
9	Diskussion der Meßergebnisse	43
10	Adsorptionswärmen von Krypton an Glas	46
11	Zusammenfassung	48
12	Anhang	50
13	Literaturverzeichnis	57



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1 EINLEITUNG

Bei der Beurteilung der Güte von Gläsern wird heute die hydrolytische Widerstandsfähigkeit des Glases gegen heißes Wasser herangezogen. Beim Studium dieses, allgemein als Wasserbeständigkeit des Glases bezeichneten Verhaltens, bestimmt man durch Titration die Menge des Gesamtalkalis, die durch heißes Wasser aus der Oberfläche eines nach bestimmten Vorschriften erzeugten Glasgrieses herausgelöst wird. (25) Stillschweigend wird hierbei vorausgesetzt, daß eine bestimmte Menge eines nach standardisierten Bedingungen hergestellten Glasgrieses etwa die gleiche spezifische Oberfläche hat. Inwieweit diese Voraussetzung erfüllt ist, muß jedoch erst überprüft werden.

Die Bestimmung kleiner spezifischer Oberflächen wie z.B. eines Glasgrieses von 0,3 bis 0,5 mm Korngröße bereitet bei Anwendung geringer Substanzmengen erhebliche Schwierigkeiten. In der Literatur der letzten Jahre finden sich nur wenige Arbeiten (2,4,17,27), die sich mit dieser speziellen Fragestellung beschäftigen haben. In zwei vorausgegangenen Arbeiten (10, 20) wurde gezeigt, daß zur Messung von Glasgrießoberflächen die Krypton-Tieftemperatur-Adsorptionsmethode besonders geeignet ist.

Ziel dieser Arbeit war es,

1. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte spezifischer Oberflächen von normgerecht hergestellten Glasgriesen zu überprüfen.
2. Den Einfluß der verschiedenartigen Siebmaterialien, also Perlön, VA-Stahl und Messing, auf die Ausbildung der Glasoberfläche zu untersuchen.
3. Den thermischen Abbau der bekannten Wasservorbelegung auf der Glasoberfläche zu verfolgen, um dabei das unterschiedliche Verhalten der "reinen" Glasoberfläche gegenüber einer solchen mit Wasser bzw. Methanol vorbelegten näher zu charakterisieren.

2 MESSUNG DER GLASOBERFLÄCHE NACH DER BET-METHODE

a) Methode

Die Bestimmung der Oberfläche beruht auf der Bestimmung der Menge eines Gases oder Dampfes, die bei voll ausgebildeter unimolekularer Bedeckung a_m auf dem vorliegenden Stoff adsorbiert wird. Dieser Wert a_m ist der spezifischen Oberfläche des Adsorbens proportional. Mit Hilfe einer von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (3) abgeleiteten Gleichung ist es möglich, aus der experimentell bestimmbaren Adsorptionsisotherme den Wert a_m graphisch zu ermitteln. Diese nach den Autoren genannte "BET-Gleichung" lautet:

$$\frac{p}{a \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{(c-1)}{a_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Hierbei bedeuten:

p den Adsorptionsgleichgewichtsdruck [Torr]

p_0 den Sättigungsdampfdruck des Adsorbenden bei der Adsorptionstemperatur [Torr]

a_m die adsorbierte Gasmenge bei unimolekularer Bedeckung [Ncm³]

c eine Konstante mit dem Wert

$$c = k \cdot \exp. \frac{E_1 - E_2}{RT}$$

wobei E_1 die Adsorptionswärme der ersten Schicht und E_2 die Kondensationswärme der folgenden Schichten darstellen. T ist die absolute Temperatur und R die allgemeine Gaskonstante in entsprechenden Einheiten.

Trägt man $\frac{p/p_0}{a \cdot (1 - p/p_0)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ auf, erhält man eine Gerade mit

der Neigung $k_2 = \frac{c-1}{a_m \cdot c}$ und dem Achsenabschnitt $k_1 = \frac{1}{a_m \cdot c}$

Für die Berechnung von a_m gilt dann die Gleichung:

$$a_m = \frac{1}{k_1 + k_2} \quad [\text{Ncm}^3]$$

In die Gleichung zur Berechnung der spezifischen Oberfläche geht noch der Oberflächenbedarf einer Adsorbendenmolekel σ [$\text{\AA}^2$] ein. Aus Messungen von P. KNOLL (11) an einer geometrisch ausmeßbaren Glasoberfläche ergab sich in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten (2, 4, 27) als Oberflächenbedarf eines Kryptonatoms an Glas der Wert $22,8 \text{ \AA}^2$, der den in dieser Arbeit vermessenen Oberflächen zugrunde gelegt wurde. Der Fehler von σ liegt bei $\pm 10-15 \%$. Die Oberfläche wird nach der Gleichung:

$$O = 2,687 \cdot 10^3 \cdot a_m \cdot \sigma \quad [\text{cm}^2/\text{g}]$$

berechnet.

b) Apparatur

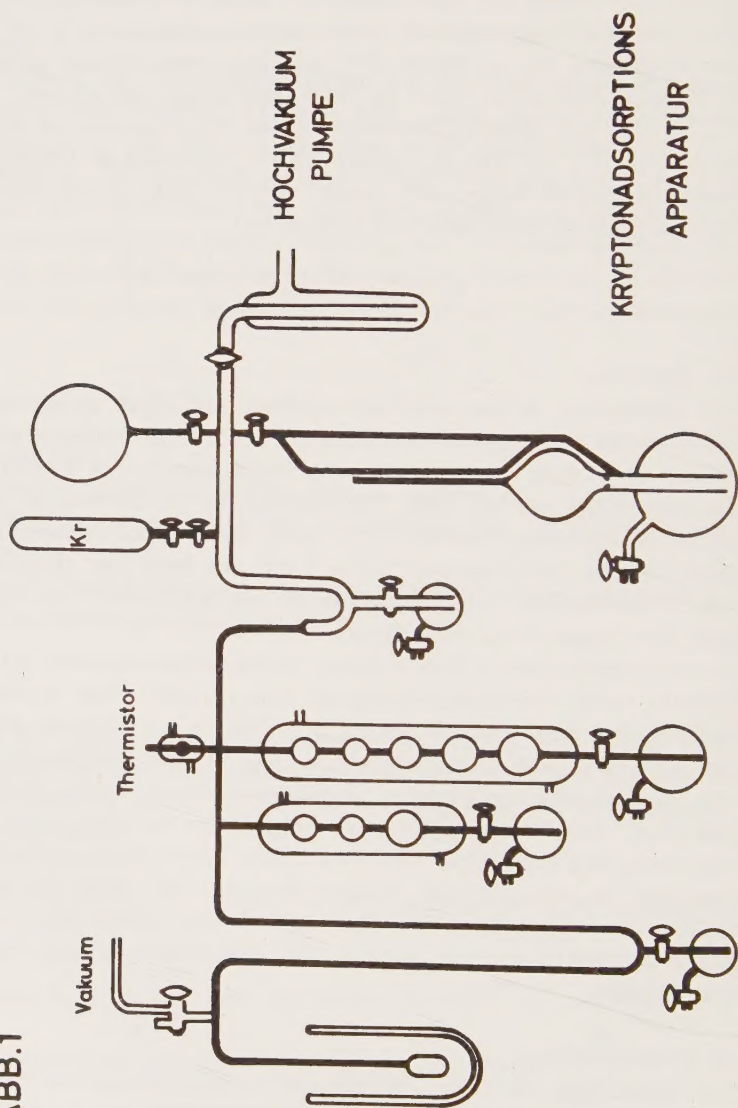
Die Apparatur, in der die vorliegenden Messungen ausgeführt wurden, ist bereits ausführlich beschrieben (10). Eine schematische Ansicht bringt Abbildung 1. Sie geht ursprünglich auf eine Veröffentlichung von ROSENBERG zurück (18). Von anderen in der Literatur beschriebenen Apparaturen unterscheidet sich diese durch Verwendung von Kapillarrohr (Durchmesser 1,6 mm) für den Meß- und Adsorptionsteil. Als Druckmeßgerät fand, wie bereits von ROSENBERG l.c. vorgeschlagen, ein Thermistor Verwendung.

Die Druckmessung mit Hilfe eines Thermistormanometers hatte den Vorteil hoher Druckmeßgenauigkeit von $\pm 0,0001$ Torr in dem interessierenden Druckbereich von 0,02 - 0,8 Torr. Außerdem war es mit ihm möglich, auch niedrige Wasser- und Alkoholdampfdrucke zu messen, da, anders als beim Mc LEOD-manometer, der Druck direkt gemessen wird. Nachteilig wirkt sich allerdings die ständige Lageverschiebung der Eichkurve aus. Mit Hilfe einer Spannungskonstanthaltung war es zwar möglich diesen Nachteil bei einer Einzelmessung völlig zu unterdrücken. Bei der praktischen Arbeit mit dem Manometer empfiehlt es sich jedoch, vor jeder Messung eine Eichkurve aufzunehmen.

c) KNUDSEN-Effekt

Die Verwendung von Kapillarrohr zur Verkleinerung des Meßsystemvolumens führt zum Auftreten des KNUDSEN-Effektes in dem für die Krypton-Adsorptionsmessungen interessanten Druckbereich von etwa 0,001 Torr bis 1 Torr an der Übergangsstelle von der Raumtempera-

ABB.1



tur zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

In der vorliegenden Arbeit wurde der KNUDSEN-Effekt mit Hilfe der LIANG-Gleichung berücksichtigt. (13)

$$\Delta p = p_2 \frac{1 - R_m}{\alpha_{He}(f \cdot \phi_g \cdot p_2 D)^2 + \beta_{He}(f \cdot \phi_g \cdot p_2 \cdot D) + 1} \quad [\text{Torr}]$$

Die einzelnen Symbole bedeuten:

p_1 = Druck [Torr] bei der tiefen Temperatur T_1 [°K],
 p_2 = gemessener Druck [Torr] bei der hohen Temperatur T_2 [°K],
 D = Durchmesser des Rohres an der Temperatur-Übergangsstelle [mm]
 f = ein Faktor, der $f = 1$ für $D < 10$ mm ist,

$$R_m = (T_1/T_2)^{1/2}$$

$$\alpha_{He} = 3,70 (1,70 - 2,6 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T)^{-2}, \text{ wobei } \Delta T = T_2 - T_1,$$

$$\beta_{He} = 7,88 (1 - R_m), \text{ mit } R_m \leq 1.$$

ϕ_g = eine Konstante mit dem Wert 3,9 für Krypton.

Eine ausführliche Betrachtung des KNUDSEN-Effektes und seines Einflusses auf die Genauigkeit der Adsorptionsmessung findet sich bei KISTERMAN 1.c.

d) Berechnung der adsorbierten Gasmenge.

Die Berechnung der adsorbierten Gasmenge n_a erfolgt, indem man von der vorgegebenen Gasmenge n_1 die Menge des Adsorbenden, die nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zurück bleibt, n_2 , abzieht.

$$n_a = n_1 - n_2 \quad [\text{Mol}]$$

Apparative und methodische Gründe führen jedoch zu einer wesentlich komplizierteren Formel, nach der die adsorbierte Menge eines Gases berechnet wird. Man hat nämlich zu berücksichtigen, daß sich ein Teil des Meßsystemvolumens bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, der andere Teil des Volumens bei Raum- bzw. Thermostatttemperatur befindet. Außerdem ist der Druck in dem Teil des Meßsystemvolumens, das sich bei Stickstofftemperatur befindet, infolge des KNUDSEN-Effektes immer kleiner als der, der bei Raum- oder Thermostatttemperatur gemessen wurde. Schließlich ist auch noch die Raum-

erfüllung, der Probe und die Adsorption von Krypton an der Wand des Probengefäßes zu berücksichtigen.

$$v_2 = 0,3594 \left[\frac{1}{T_N} \cdot (V_N' - V_P) P_N + \frac{1}{T_R} \cdot (V_{TH,PG,B} - V_N') \cdot P_R \right] [Ncm^3]$$

Hierbei bedeuten:

- T_N = Temperatur des flüssigen Stickstoffs [$^{\circ}K$]
- T_R = Raum- bzw. Thermostatentemperatur [$^{\circ}K$]
- V_N' = das auf Grund des KNUDSEN-Effektes korrigierte Volumen der Teile des Meßsystems bei der Temperatur T_N [cm^3]
- P_N = der nach der LIANG-Formel korrigierte Adsorptionsgleichgewichtsdruck bei der Temperatur T_N [Torr]
- P_R = gemessener Gleichgewichtsdruck [Torr]
- V_P = Probenvolumen [cm^3]
- $V_{TH,PG,B}$ = Thermistor- + Büretten- + Probengefäßvolumen [Ncm^3]

Eine ausführliche Ableitung der hier verwendeten Formel findet sich in der Dissertation KISTERMANN, l.c.

e) Die Adsorbenden.

K r y p t o n: Das für die Messung der spezifischen Oberfläche der Grieße benutzte Krypton wurde von den Farbwerken Hoechst A.G. unter der Bezeichnung "Krypton reinst" bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

W a s s e r: Für die Messungen mit Wasserdampf wurde bidestilliertes Wasser im Vakuum unter dem eigenen Dampfdruck in einen Vorratskolben sublimiert. Reste von Luft und Kohlendioxyd wurden durch Abpumpen bei $-78^{\circ}C$ entfernt.

M e t h a n o l: Reinstes, wasserfreies Methanol wurde mit Magnesium mehrere Stunden unter Rückflußkühlung gekocht und anschließend unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in eine Kühlfalle destilliert. Durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff wurde das Methanol in ein Vorratsgefäß destilliert. Anschließend wurde nochmals auf 10^{-3} Torr evakuiert und das Kölbchen mit Hilfe eines Langschliffs an die Apparatur angeschlossen. Um Kondensation in der Apparatur zu vermeiden, wurde ein Kapillarahahn eingesetzt. Außerdem wurde das Methanol stets mit Kohlendioxyd-Methanol gekühlt.

3 ZUSAMMENSETZUNG, HERKUNFT UND VORBEREITUNG DER PROBEN.

Von den beiden hier vermessenen Glasgrießen ¹⁾ B und C wurde der Gries B durch Zerkleinern von 50g eines Kronglases, das dankenswerter Weise von dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen. zur Verfügung gestellt wurde, gewonnen. Der Glasgries C wurde durch Zerkleinern von Scherben eines Einkochglases hergestellt.

Folgende Abänderung der Normvorschrift 12111, die die Herstellung der Glasgrieße regelt, wurde auf Grund einer im gleichen Institut ausgeführten Arbeit von FISCHER und HECKEL ²⁾ und den hierbei gewonnenen Erfahrungen gemacht.

Anstelle der vorgeschriebenen Handsiebung wurde eine Siebmaschine "Lavib" (Siebtechnik Mühlheim /Ruhr) zu sämtlichen Siebungen verwendet.

Die vorgeschriebene 10 Minuten lange Nachsiebung wurde nach 5 Minuten unterbrochen und das Sieb von klemmenden Körnern befreit. FISCHER und HECKEL fanden einen erheblichen Einfluß des Materialabriebs der verwendeten Siebe auf die Laugungswerte beim Angriff fließenden Wassers von 98° auf die Glasoberfläche.

Um entscheiden zu können, ob die Verwendung verschiedenen Siebmateriails infolge der jeweils verschiedenen Beschaffenheit der Maschen auch die Ausbildung der spezifischen Oberflächen beeinflußt, wurde die Siebung der innerhalb dieser Arbeit verwendeten Glasgrieße auf Messing-, VA-Stahl- und Perlonsieben vorgenommen. Hierbei können die beobachteten Unterschiede sowohl auf einer Verschmierung der Oberfläche, als auch auf verschiedenartigen Trennfaktoren der Maschen, etwa im Sinne einer abweichenden Kornstatistik, beruhen.

Der anhaftende Staub wurde normalerweise mit absolutem Alkohol entfernt, in einem Falle auch mit Wasser.

1) Die Glasgrieße "B und C" stimmen mit den Glasgrießen, die in der Dissertation HECKEL (9) unter der gleichen Bezeichnung untersucht wurden, überein.

2) Die Veröffentlichung dieser Arbeit erfolgt in Kürze in den Glastechnischen Berichten.

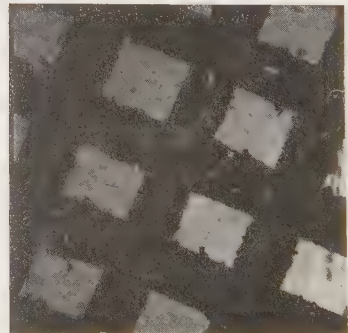
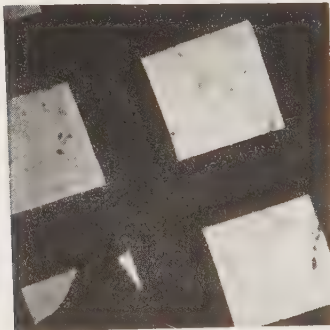
Tabelle 1

Zusammensetzung der Gläser nach FISCHER und HECKEL.

	SiO ₂	R ₂ O ₃	BaO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	As ₂ O ₃	SO ₃	Summen
B	70,7	-	-	9,3	0,6	19,0	0,4	-	100,0
C	72,00	1,35	1,04	11,02	12,80	0,78	-	0,31	99,50

Nach den Hauptbestandteilen würde sich für Glas B die Formel $7 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$, für Glas C die Formel $6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ergeben.

Abb. 2



a-b) Messingsiebe 0,5 bzw. 0,3 mm Maschenweite (Vergrößerung 40x)
 c-d) Perlonsiebe 0,5 bzw. 0,3 mm Maschenweite (Vergrößerung 40x)

4. MESSERGEBNISSE.

Daß die Kryptonadsorptionsmethode sehr gut reproduzierbare Ergebnisse bringt, wurde bereits in der Diplomarbeit des Verfassers (20) gezeigt. Somit war es auch möglich, kleine Unterschiede in der Oberflächenausbildung bei verschiedenen Methoden der Probenvorbereitung zu erkennen.

Tabelle 2 zeigt die Oberflächen der Grieße B und C bei Verwendung verschiedenartiger Siebe. Untersucht wurde der Einfluß von Messing-sieben, VA-Stahlsieben und Perlonsieben auf die spezifischen Oberflächen. (Vergleiche hierzu die Siebabbildungen auf Seite 12)

Tabelle 2

Siebmaterial	Grieß B	Grieß C
Messing	158,5 cm ² /g 158,4 " 162,4 "	154,1 cm ² /g 153,2 "
	159,7 cm ² /g	153,6 cm ² /g
VA-Stahl	162,3 cm ² /g 165,5 " 168,6 "	167,4 cm ² /g
	165,5 cm ² /g	167,4 cm ² /g
Perlon	152,4 cm ² /g 152,0 " 153,2 " 152,8 " 151,6 "	158,0 cm ² /g 157,1 " 158,5 " 158,5 " 159,0 "
	152,4 cm ² /g ± 0,6	158,2 cm ² /g ± 0,6

Die graphischen Darstellungen finden sich im Anhang auf den Seiten

5 DISKUSSION.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, unterscheiden sich die mit Hilfe verschiedener Siebe gewonnenen Grieße hinsichtlich ihrer spezifischen Oberflächengröße merklich, und zwar liegen diese Unterschiede mit Sicherheit außerhalb der Fehlergrenze der Methode. Augenfällig ist die Abweichung bei den Perlongrießen des Glases C. Die Verwendung von Perlonsieben ist deshalb nicht zu empfehlen. Auch andere Gründe sprechen dagegen. Die Maschen des Netzes sind nie exakt quadratisch. Durch Verschieben der einzelnen Saiten gegeneinander entstehen kleine, rechteckige Löcher. Außerdem wird das Perlonmaterial von den scharfkantigen Glaskörnern stark angegriffen. Schon nach wenigen Siebungen sind Perlonsiebe bereits zerfasert, wodurch der Siebeffekt besonders stark beeinflusst werden dürfte. Die Verhältnisse sind aus den Abbildungen auf Seite 12 die der Dissertation E. HECKEL, l.c., entnommen sind, gut zu erkennen.

Sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich ihrer spezifischen Oberflächenausbildung zeigen dagegen die VA-Grieße. Auch die von FISCHER und HECKEL angestellten Laugungsversuche an Glasgrießen, die mit verschiedenen Sieben (Perlon, Messing, VA-Stahl) hergestellt wurden, lassen die generelle Verwendung von VA-Stahlsieben wünschenswert erscheinen.

Die beschriebenen Effekte könnten Anlaß geben, die Normvorschrift DIN 12111, besonders im Hinblick auf das verwendete Siebmaterial, noch einmal sorgfältig zu überprüfen. Hierauf weisen auch FISCHER und HECKEL l.c. hin. In dieser Hinsicht ist auch der mit einer Dunkelfärbung des Glasgrießes verbundene Messingabrieb zu beachten, der die Diffusionsverhältnisse bei der Laugung wesentlich beeinflussen kann.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Grieße wurden durch Zertrümmern und Sieben von 50 g Glas jeweils frisch bereitet und nach dem Spülen sofort in die Adsorptionsapparatur gebracht. Die Probe wurde über Nacht ausgeheizt und am nächsten Morgen vermessen.

Die stets frische Bereitung der Grieße war notwendig, wenn sich keine unkontrollierbaren Veränderungen der Oberfläche durch Alterung oder chemische Reaktion ergeben sollten.

Die Tabelle 2 gibt zugleich auch Aufschluß über die wichtigste

Voraussetzung, die der DIN Normvorschrift 12111 zugrunde liegt, nämlich die Reproduzierbarkeit der Griesherstellung. Sie ist bei der gleichen Versuchsperson, bei gleicher Methode und gleichen Geräten überraschend groß. Bei Perlongriesen der Gläser B und C beträgt die maximale Abweichung vom Mittelwert nur $\pm 0,5\%$. Bei den übrigen Griesen ist die Abweichung nur wenig größer. Im Falle der VA-Griesse von Glas B ist die größte Abweichung $\pm 2\%$. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Messinggriesen. Auch hier ergab sich eine Abweichung von rund 2% vom Mittelwert.

6 BETRACHTUNGEN ZUR OBERFLÄCHENSTRUKTUR EINES NA-SILIKATGLASES.

Um sich eine Vorstellung von der Struktur der Glasoberfläche machen zu können, ist es nötig, sich zunächst mit der Frage der Struktur des Glasinnern zu beschäftigen. Das für die Ausheizversuche verwendete Glas C enthält auf 6 Mole SiO_2 je ein Mol Na_2O und 1 Mol CaO , entspricht also der klassischen Zusammensetzung eines Mehrkomponentenglases. Es erhebt sich nun die Frage, ob diese verschiedenartigen Ionen gleichmäßig über die gesamte Glasstruktur verteilt sind, oder ob es lokale Anreicherungen bestimmter Komponenten gibt. So weisen FLÖRKE, LEHNERT und SCHOLZE, Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg (7), auf die zunehmende Entmischungsneigung der Zweistoffsysteme der Alkali und Erdalkalioxyde einerseits und SiO_2 andererseits mit zunehmender Feldstärke des Kations hin. Die Wirkung des CaO wird hierbei nur noch von der des MgO übertroffen. Bedenkt man, daß die das Glas zusammensetzenden Ionen bei der hohen Temperatur der Glasschmelze relativ frei beweglich sind, ist es kaum zu erwarten, daß es zu einer völlig regellosen statistischen Verteilung der Glaskomponenten kommen wird. Vielmehr ist infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Ionenfelder in Verbindung mit den räumlichen bedingten Koordinationsverhältnissen eine schwarmartige Anordnung der Ionen im Sinne einer beginnenden Mikroheterogenität in Betracht zu ziehen. Es werden also submikroskopische Bereiche von relativ reinem SiO_2 bzw. SiO_4 -Tetraedergruppen mit solchen abwechseln, in denen Natrium- und Calciumionen angereichert sind. Beim Abkühlen nimmt die Viskosität einer Glasschmelze rasch zu. Da die Ionenbeweglichkeit in gleichem Maße abnimmt, wird das Ordnungsprinzip auf die räumliche Anordnung der Anionen und Kationen noch stärker zur Wirkung kommen. Auf Grund des heutigen Standes der Erkenntnisse definiert daher KUHNE (12) ein Mehrkomponentenglas als eine "mikroheterogene Schmelze im unterkühlten Zustand, die mit den möglichen Kristallisationsprodukten in einem metastabilen Gleichgewicht steht." In Einklang mit der hier gegebenen Definition stehen die Ansichten der russischen Schule. PORAI-KOSHITS (16) gibt eine schematische zweidimensionale Figur des Polymer-Kristallitwerks der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$. Die Darstellung umfaßt mehr oder weniger geordnete Bereiche glasiger Kieselsäure und Natriummetasilikat,

sowie verzweigte, unregelmäßige Ketten von SiO_4 -Tetraedern mit eingestreuten Na^+ Ionen. (Siehe Abbildung 3).

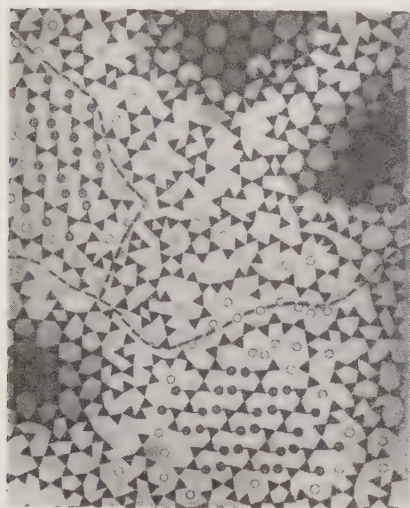
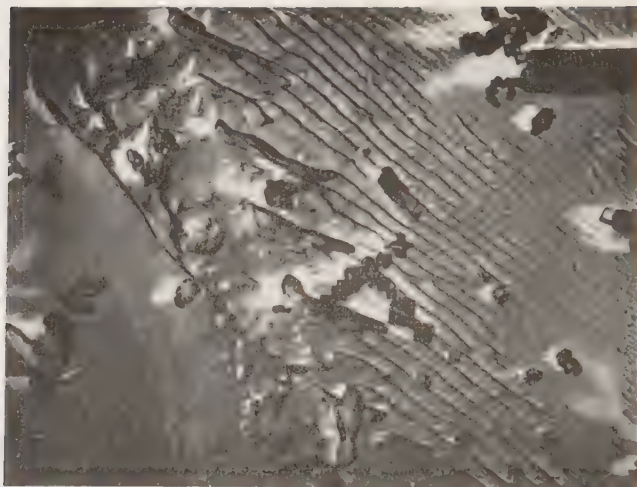


Abb. 3

Schematische zweidimensionale Figur des Polymer-Kristallit-Netzwerks der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2 \text{SiO}_2$. Die Gebiete der glasigen Kieselsäure (in den unteren linken und oberen rechten Teilen) werden durch das Gebiet des glasigen Natriummetasilikats geteilt. Nach einer Darstellung von L.A. PORAI-KOSHITS l.c.

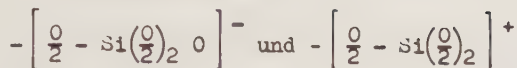
Über die Größe solcher, von ihm mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung nachgewiesener mikroheterogener Bereiche, kann man vorläufig noch keine allzu konkreten Angaben machen. Jedenfalls entnimmt man der Abbildung von KOSHITS (16), daß eine Kenntnis der ungefähren Größe dieser Mikroheterogenitäten von Bedeutung wäre, wenn man Überlegungen über die Struktur frischer, bei der Gießherstellung entstandener Glasoberflächen machen will. Man könnte sich beispielsweise vorstellen, daß die Ausbildung der im Elektronenmikroskop beobachtbaren muscheligen Bruchflächen von solchen Stellen beeinflusst wird, wobei der Bruch längs der vom Verfasser in Abbildung 3 eingezeichneten, gestrichelten Linie erfolgen könnte. Siehe auch Abbildung 4 auf Seite 18.

Die Schwierigkeit der Beschreibung der Verhältnisse im Innern des Glases erhöht sich noch bei der Beschreibung der Struktur der Glasoberfläche. Sicher scheint nur, daß beim Zertrümmern des Glases SiO_4 -Tetraeder zerstört werden. Auf der Bruchoberfläche werden entgegengesetzt geladene Strukturelemente entstehen, denen die



Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Glasbruchfläche (von Herrn Dipl. Phys. Dr. F. Granzer, Ffm.)

stöchiometrische Zusammensetzung



entsprechen muß (22). Beide Bruchstücke entstehen in gleicher Anzahl. Bei der Gießherstellung hatte die Oberfläche jedoch sofort Gelegenheit, sich direkt mit den Elementen des Wassers, also durch Anlagerung von Protonen, bzw. Hydroxylgruppen, an die Überschußladungen zu stabilisieren.

Wir können also mit gutem Grund annehmen, daß alle aufgesprengten $-\text{SiO}-$ Bindungen mit H^+ , bzw. OH^- Ionen aus dem adsorbierten Wasser unter Bildung von Silanolgruppen abgesättigt werden.

Die Beteiligung der Natriumionen durfte bei der Betrachtung der Oberflächenstruktur vernachlässigt werden, da, wie man weiß, die Bindung der Natriumionen schwach ist und diese bereits bei der im Rahmen der Normvorschrift vorgeschriebenen Spülung mit Wasser gegen Protonen ausgetauscht werden. In erster Näherung ist es also erlaubt, die Oberfläche eines Na-Silikatglases als quarzähnlich zu betrachten. Dazu sollen die in Abbildung 7, a-d, dargestellten Vorstellungen von STÖBER (22) übernommen werden.

7 DER THERMISCHE ABBAU DER WASSERVORBELEGUNG.

Auf Grund der Betrachtungen des vorherigen Kapitels erheben sich nun mehrere Fragen.

1. Inwieweit beeinflusst die Anwesenheit von Hydroxylgruppen bzw. Wasserdipolen das adsorptive Verhalten des Glases gegen Krypton und drückt sich das Adsorptionsverhalten einer verschiedenartig mit Wasser vorbelegten Glasoberfläche durch unterschiedliche Lage der Adsorptionsisothermen aus? Mit anderen Worten: ist ein verschiedenes Adsorptionsverhalten der "sauberen" Glasoberfläche und einer solchen mit unimolekularer H^+ bzw. OH^- Bedeckung gegenüber einer mit mehreren Wasserschichten belegten Glasoberfläche festzustellen.

2. Ist es möglich, den Einfluß einer physikalisch adsorbierten Vielschicht von dem Einfluß der strukturell bedingten Hydroxylgruppen zu unterscheiden?

3. Welche Temperaturen sind nötig, um die Glasoberfläche von ihrer Vorbelegung bis zur mehr oder weniger vollständigen Anhydrierung der Silanolgruppen zu befreien und ist bei diesen Temperaturen bereits eine merkliche Änderung der spezifischen Oberfläche des Glasgrießes infolge einsetzender Sinterung zu erwarten?

Um eine Aussage darüber machen zu können, ob und inwieweit eine Wasservorbelegung die nachfolgende Kryptonadsorption beeinflusst, wurde ein mit Wasser gespülter Grieß¹⁾, der also bei der Probenvorbereitung während längerer Zeit Kontakt mit Wasser, bzw. dem Wasserdampf der Atmosphäre hatte, zunächst durch Evakuieren bei 20° C von einem Teil des durch unspezifische physikalische Mehrschichtenadsorption an der Oberfläche festgehaltenen Wassers befreit. Das Pumpen wurde solange fortgesetzt, bis der Druck von 10^{-4} Torr über der Probe nach Abstellen der Pumpe innerhalb von 2 Stunden nicht mehr merklich anstieg. Nach dieser Vorbehandlung wurde in der üblichen Art und Weise eine Kryptonadsorptionsisotherme aufgenommen. Sie zeigte einen völlig normalen Charakter,

1) Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden an einem perlon-gesiebten Grieß des Glases C vorgenommen, um veränderte Oberflächeneigenschaften durch Messing- bzw. Stahlabrieb ausschließen zu können.

nur verlief sie wesentlich flacher, als die Adsorptionsisotherme, die von einer bei 350°C ausgeheizten Probe des gleichen Glasgrießes gewonnen wurde. (Siehe Abbildung 5 auf Seite 22)

Die der Isotherme entsprechende BET-Gerade zeigte einen wesentlich größeren Neigungswinkel, was zu einem kleinen Wert für die Gasmenge, die zu unimolekularer Bedeckung nötig ist, führte.

20stündiges Pumpen bei 100°C Ausheiztemperatur sollte bereits die relativ festgebundenen, wahrscheinlich durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Silanolgruppen stabilisierten Wassermoleküle weitgehend entfernen.

Daß der Abbau des an der Oberfläche adsorbierten Wassers auch bei dieser Temperatur nicht quantitativ verläuft, erkennt man an der deutlich unterschiedlichen Lage der nach weiterem 20stündigem Evakuieren bei 100°C gewonnenen Isotherme. Die diesen Isothermen entsprechenden BET-Geraden zeigen deutlich unterscheidbare Neigungswinkel. (Siehe Abbildung 6 auf Seite 23).

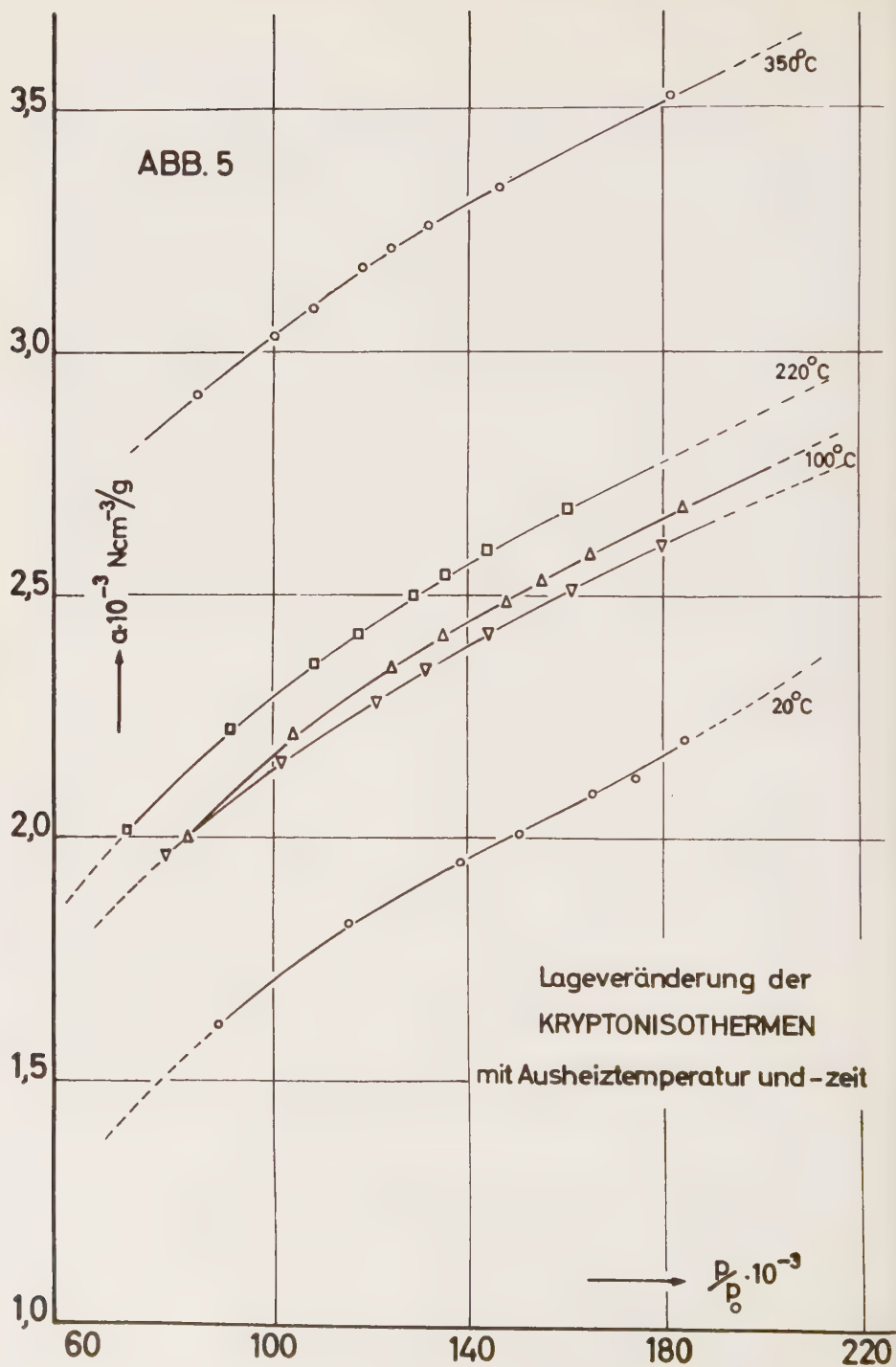


ABB.6

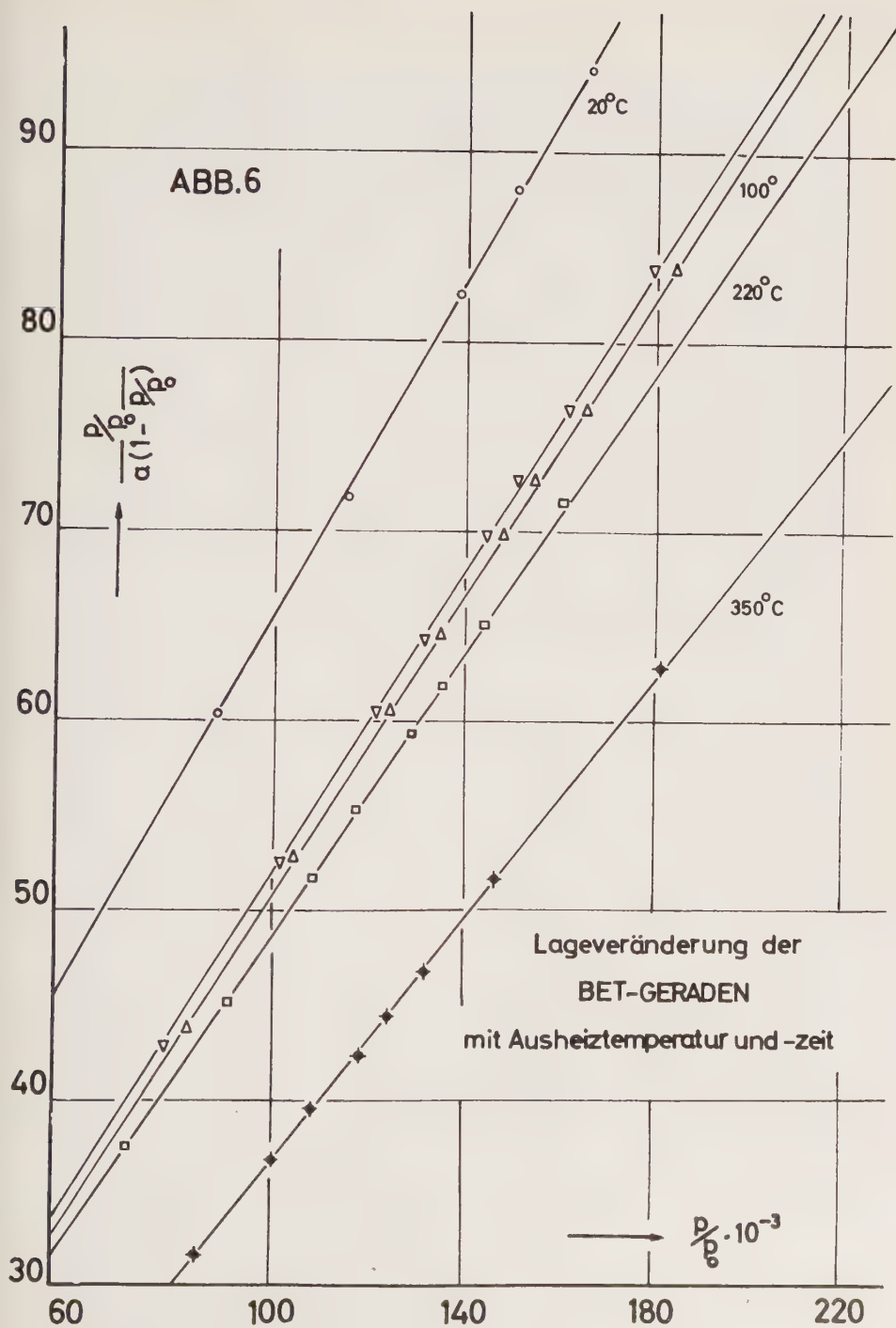


Tabelle 3

Einfluß des thermischen Abbaus der Wasservorbelegung
auf die Adsorption von Krypton an Glas.

Relative Gleichgewichtsdrucke und errechnete Daten für
Isothermen in Abb. 5 und BET-Geraden in Abb. 6.

Gemessen an Glasgrieß C, Perlon gesiebt.

$a \cdot 10^{-3}$ [Ncm ³ /g]	$p/p_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{p/p_0}{a \cdot (1-p/p_0)}$
1,614	88,64	60,26
1,825	115,71	71,69
1,952	138,59	82,44
2,013	150,58	88,06
2,097	165,18	94,33
2,127	174,19	99,20
2,208	184,29	102,33
0=130,6 cm ² /g 20 Stdn. 20° C		
1,967	77,65	42,81
2,154	101,50	52,45
2,283	121,25	60,44
2,353	131,35	64,26
2,422	144,35	69,67
2,460	151,85	72,79
2,518	161,25	76,35
2,609	179,45	83,82
0=148,0 cm ² /g 20 Stdn. 100° C		
1,998	80,26	43,67
2,213	104,31	52,63
2,349	124,41	60,48
2,419	134,77	64,39
2,489	148,05	69,80

$a \cdot 10^{-3}$ [Ncm ³ /g]	$p/p_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{p/p_0}{a \cdot (1-p/p_0)}$
2,532	155,59	72,77
2,589	165,23	76,46
2,681	183,85	84,03
0=152,4 cm ² /g 40 Stdn. 100° C		
2,013	70,00	37,39
2,220	91,06	45,12
2,358	108,49	51,61
2,419	117,71	55,16
2,500	128,99	59,22
2,542	135,55	61,70
2,593	144,13	64,95
2,676	160,64	71,52
0=158,8 cm ² /g 20 Stdn. 220° C		
2,912	84,44	31,67
3,036	100,36	36,75
3,093	108,67	39,42
3,180	118,37	42,22
3,219	124,23	44,07
3,263	131,99	46,61
3,340	146,73	51,48
3,530	181,12	62,65
0=189,0 cm ² /g 20 Stdn. 350° C		

Eine weitere Steigerung der Ausheiztemperatur um 120°C auf insgesamt 220°C und 20stündiges Evakuieren bei dieser Temperatur bewirkt nur eine kleine, jedoch gleichfalls erkennbare Verschiebung der Kryptonadsorptionsisotherme in Richtung höherer Bedeckung bei gleichem Relativdruck.

Diese mäßige Beeinflussung der Kryptonadsorption auf der Glasoberfläche durch Temperatursteigerung auf mehr als das Doppelte und Verlängerung der Ausheizzeit auf das Vierfache, könnte wie folgt erklärt werden:

Im Bereich der angewendeten Temperaturen, also zwischen 100 und 220°C , werden nur die durch physikalische Adsorption gebundenen Anteile der Wasserbelegung nach und nach entfernt, während der strukturell bedingte Anteil der Hydroxylgruppen infolge ihrer festen chemischen Bindung an die oberflächenständigen Siliziumatome nicht abgebaut werden.

Erst bei Temperaturen um 350°C scheint der Abbau der oberflächenständigen Silanolgruppen im wesentlichen abgeschlossen zu sein, was sich aus der starken Lageänderung der Kryptonadsorptionsisotherme in Richtung höherer Belegungsdichte bei gleichem Relativdruck schließen läßt. ¹⁾

Die aus den Werten für die unimolekulare Bedeckung mit Krypton errechneten Oberflächen steigen im Verlauf der Ausheizversuche von $130\text{ cm}^2/\text{g}$ auf $189\text{ cm}^2/\text{g}$.

Tabelle 4 bringt eine Zusammenstellung der BET-Gleichungsparameter mit den dazugehörigen Oberflächen.

Aus den Werten der Tabelle 4 und den Abbildungen 5 und 6 geht eindeutig hervor, daß die Anwesenheit von Hydroxylgruppen bzw. Wasserdipolen das adsorptive Verhalten des Glases gegen Krypton sehr stark beeinflußt.

¹⁾Eine Kontrollmessung des Wasserabbaus bei 295°C führte zu einer Kryptonadsorptionsisotherme mit etwa gleichem Abstand zu den für 220°C und den für 350°C Ausheiztemperatur gemessenen Isothermen. Die für dieses Stadium der Oberfläche charakteristischen BET-Gleichungsparameter betragen $347,4$ für die Steigung und $7,4$ für den Achsenabschnitt. Die hieraus berechneten Werte für die unimolekulare Bedeckung a_m und die spezifische Oberfläche O betragen $2,819\text{ Ncm}^3/\text{g}$ bzw. $172,7\text{ cm}^2/\text{g}$.

Die entscheidende Lageveränderung der Kryptonadsorptionsisotherme beim Übergang von 220° C auf 350° C legt die Vermutung nahe, daß die erhöhte Adsorption von Krypton bei gleichem Relativdruck mit der Desorption des letzten physikalisch oder chemisch gebundenen Wassers zusammenhängt. Gestützt wird diese Vermutung durch die Beobachtung, daß eine Erhöhung der Ausheiztemperatur von 150° C auf insgesamt 500° C die Lage der Kryptonisotherme kaum mehr beeinflußt.

Tabelle 4
Parameter der BET-Gleichung

Zeit [Std.]	Temp [Grad C]	Steigung k_2	Achsen abschn.	"C" werte	$a \cdot 10^{-3}$ [$\frac{\text{m}}{\text{Ncm}^3}$]	Oberfl. [cm^2/g]
20	20	448,7	20,3	23	2,132	130,6
20	100	402,4	11,6	36	2,416	148,0
40	100	390,0	12,0	33	2,487	152,4
20	220	374,7	11,0	35	2,593	158,8
20	295	347,4	7,4	48	2,819	172,7
20	350	320,2	4,5	72	3,084	189,0
20	500	321,5	3,6	89	3,076	188,5
40	500	325,4	2,7	119	3,048	186,7

STÜBER l.c. glaubt auf Grund der besseren Übereinstimmung kristallographischer Überlegungen mit seinen Adsorptions- und Desorptionsmessungen an Bergkristall annehmen zu dürfen, daß die "erste Schicht physikalisch adsorbierten Wassers infolge doppelter Wasserstoffbrückenbindungen an den Hydroxylgruppen im Verein mit einer weiteren Adsorptionsbindung des einen Protons der Wassermolekel zu den Sauerstoffionen des Adsorbens an der Oberfläche besonders fest gebunden sei." Eine solche Anordnung würde schematisch Abbildung 7 entsprechen." Die dargestellte Adsorptionsform der Wassermolekel sollte dabei durchaus möglich sein, da der Abstand der Wasserstoffbrückenbindung OH-O nach ZACHARIASEN, HARVEY und anderen (28, 8, 15) 2,76 Å beträgt und die Hydroxylgruppen auf

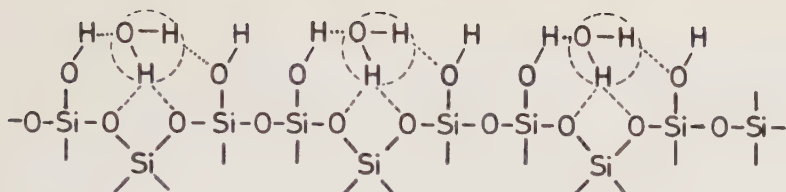
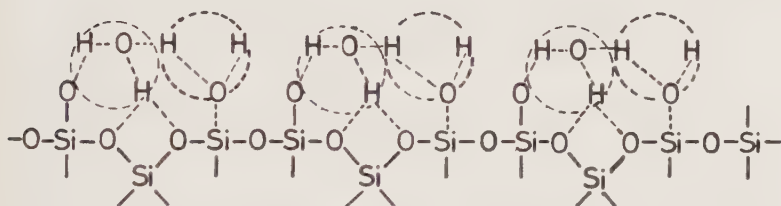
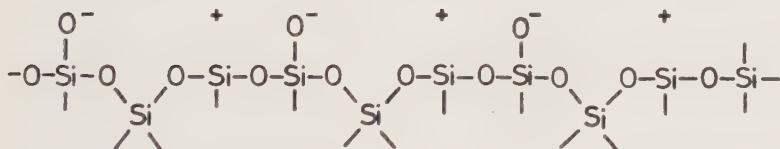


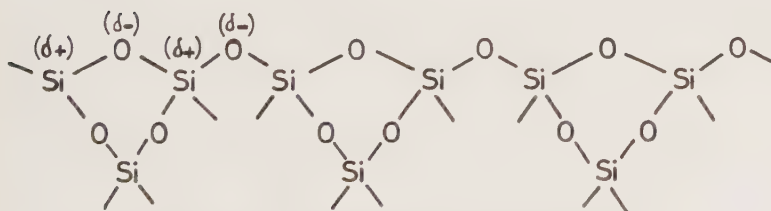
ABB.7a. irreversibel adsorbierte Wassermoleküle an der Quarzoberfläche.



7 b. Protonenumlagerung vor der thermischen Desorption



7 c. Quarzoberfläche unmittelbar nach dem thermischen Abbau der Hydroxylgruppen

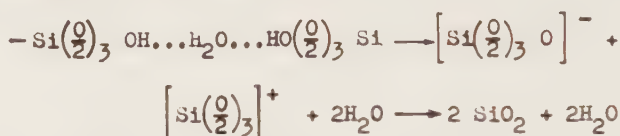


7 d. Absättigung der Oberfläche (anhydrisch)

Die Bezeichnung "anhydrisch", sowie die Symbole δ^+ und δ^- sind der ursprünglichen Darstellung von STÖBER l.c. zugefügt.

der Oberfläche einen mittleren Abstand zwischen 5 und 6 Å aufweisen."

Der Abbau der oberflächenständigen Hydroxylgruppen bei Temperaturen um 350° C sollte dann so erfolgen, daß Hydroxylgruppe und Wassermolekel nach einer Protonenumlagerung gleichzeitig abgebaut werden, gemäß der Gleichung:



Nach den bisher entwickelten Vorstellungen kann also das direkt auf der eigentlichen Glasoberfläche sitzende Wasser in Form von Hydroxylgruppen bzw. Silanolgruppen fest, d.h. über Hauptvalenzen an die Oberfläche gebunden sein. Zu seiner Entfernung durch Anhydrierung müssen chemische Bindungen gesprengt werden, was bei Temperaturen zwischen etwa 250° C und 350° C der Fall ist. Zusätzlich können Wasserdipole innerhalb einer Oberflächenschicht über Wasserstoffbrückenbindungen mit diesen Silanolgruppen vernetzt sein und schließlich werden Wassermoleküle in einer mehrmolekularen Schicht physikalisch adsorbiert sein. In jedem der genannten Fälle wird das Wasser mehr oder weniger leicht bei erhöhten Temperaturen abgebaut, wie es sich aus der Abhängigkeit der Kryptonadsorption von der Ausheiztemperatur und -zeit zeigte. In Übereinstimmung mit dieser Deutung stehen die Untersuchungen von G. SHERWOOD (21). Er untersuchte die Gasabgabe von Gläsern verschiedener Zusammensetzung beim Erhitzen auf Temperaturen bis 600° hinsichtlich Zusammensetzung und Menge. In erster Linie bestimmte er Wasser und Kohlendioxyd, sowie bei -78° C Nichtkondensierbare, also H₂, N₂, O₂ und CO. Charakteristisch war bei fast allen untersuchten Gläsern das Maximum der Gasabgabe bei 150 bis 200° C, sowie das Minimum bei 350° C. Vergleiche hierzu Abbildung 8 auf Seite 29. Offensichtlich genügt eine mittlere Temperatur von 350° C um die Oberfläche des Glases von dem adsorbierten Wasser zu befreien. Dies kann als eine schöne Bestätigung der vorliegenden Versuchsergebnisse gedeutet werden.

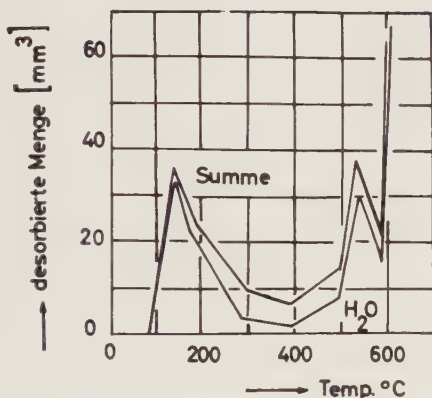


ABB. 8 Gasabgabe eines Alkalisilikatglases
nach G. SHERWOOD.

Wie bereits erwähnt, hatte eine weitere Steigerung der Ausheiztemperatur von 350°C auf 500°C und 40stündiges Erhitzen der Glasprobe im Hochvakuum bei dieser Temperatur nahezu keinen Einfluß auf die Kryptonadsorption. Der leichte Gang in der Oberflächenausbildung bei dieser hohen Temperatur legt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um das Einsetzen eines Sinterprozesses handelt. Dehnt man die Erhitzungszeit auf einen Zeitraum von 600 Stunden aus, so ergibt sich eine Abnahme der spezifischen Oberfläche des Glasgrießes von $189,0\text{ cm}^2/\text{g}$ auf $160\text{ cm}^2/\text{g}$, entsprechend einer Verringerung um 15 %.

Anzeichen einer beginnenden Rekristallisation konnten dagegen röntgenographisch nicht beobachtet werden.

Die in Kapitel 7 ausgesprochene Vermutung der Beeinflussung der Kryptonadsorption durch physikalisch oder chemisch adsorbiertes Wasser steht im Gegensatz zu der von EMMETT in den "Catalysis" Vol. I (1954) Seite 51 vertretenen Ansicht, daß die Gegenwart einer chemisorbierten Gasschicht Oberflächenmessungen, die mit Hilfe der BET-Methode gewonnen werden, nicht stören oder beeinflussen, solange keine Blockierung von Poren stattfindet.

In den Veröffentlichungen der letzten Jahre findet man jedoch in zunehmendem Maße Hinweise, daß diese Regel nicht strenge Gültigkeit hat, daß es vielmehr zahlreiche Ausnahmen gibt.

So fanden STONE und TILEY (23), daß die Chemisorption von Kohlenmonoxyd auf einer Kupferoxydschicht die zu einer unimolekularen Bedeckung notwendige Menge des Adsorbenden (N_2) um 20 % senkt, während chemisorbierter Sauerstoff keinen Einfluß hatte.

TEICHER und MORRISON (24) fanden in Übereinstimmung mit STONE und TILEY, daß die vorhergehende Chemisorption von Kohlenmonoxyd oder Sauerstoff an Nickeloxyd die zur Ausbildung einer unimolekularen Bedeckung notwendige Menge Argon senkt. Kürzlich veröffentlichten SASTRI, VISWANATHAN und NAGARJUNAN (19), daß die Chemisorption von Kohlenmonoxyd an Kobaltkatalysatoren die nachfolgende physikalische Adsorption von Stickstoff verringert.

In der neuesten Literatur findet sich eine Arbeit von Mac IVER und TOBIN(14), in der der Einfluß von chemisorbierten Schichten von Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Mischungen der genannten Gase auf Chromoberflächen untersucht wird. Hierbei hatte n u r Kohlenmonoxyd einen wesentlichen Einfluß auf die Parameter der BET-Gleichung, wenn Argon auf den vorbelegten Oberflächen adsorbiert wurde. Die für unimolekulare Bedeckung notwendige Menge Argon sank um 14%.

DRY und BEEBE (6) fanden gleichfalls eine weitgehende Beeinflussung der physikalischen Adsorption von Stickstoff an Hydroxylapatit durch Vorbelegung mit Wasser oder Methanol.

Um nun die Deutung der im vorigen Kapitel mitgeteilten Beobachtungen sichern zu können, wurde eine bei $500^{\circ}C$ durch 20stündiges Ausheizen völlig entgaste Glasoberfläche mit wechselnden, genau

definierten Mengen Wasser- bzw. Methanoldampf bei 0° C belegt und auf diese vorbehandelte Oberfläche Krypton adsorbiert. Das Ergebnis dieser Versuche findet sich in Tabelle 5 und Abbildung 9 bzw. 10 auf den folgenden Seiten.

Außerdem wurden die differentiellen Adsorptionswärmen von Krypton an reiner Glasoberfläche, sowie an Oberflächen mit wechselnder Wasservorbelegung bestimmt.

a) W a s s e r a d s o r p t i o n .

Die übliche Aufnahme der Adsorptionsisotherme war mit Wasserdampf an dieser hoch ausgeheizten, anhydrischen Glasoberfläche nicht möglich, weil sich die Gleichgewichte nur äußerst langsam und zögernd einstellten. Der Wasserdampfdruck im Ließ- bzw. Adsorptions- teil der Apparatur fiel zwar zunächst rasch, wie man es bekanntlich bei einer echten physikalischen Adsorption stets beobachtet. Im weiteren Verlauf der Gleichgewichtseinstellung verringerte sich die Adsorptionsgeschwindigkeit immer mehr, ohne jedoch 0 zu werden. Dank der hohen Druckmeßgenauigkeit des Thermistormanometers konnte das langsame Absinken des Druckes über mehr als 40 Stunden beobachtet werden. Dieses Verhalten ist kennzeichnend für die gehemmte Adsorption. (Chemisorption).

Erklärbar ist diese Verzögerung, wenn man annimmt, daß der eingeschleuste Wasserdampf bei der Adsorptionsmessung erst nach Überwindung einer Aktivierungsschwelle unter Rückbildung von Silanolgruppen wieder adsorbiert wird und dann fest an die Oberfläche gebunden ist. Ähnliche Ergebnisse fand STÖBER l.c. bei der Adsorption von Wasser an Bergkristall.

Wenn auch wegen des unscharfen Übergangs von der physikalischen Adsorption zur langsamen Chemisorption die Aufnahme von Isothermen nicht möglich war, so ließ sich doch die jeweils insgesamt aufgebrauchte Wassermenge genau bestimmen und somit ihr Einfluß auf die nachfolgende Kryptonadsorption messen.

Die Auswertung der Meßergebnisse bestätigte die im vorigen Kapitel ausgesprochene Vermutung, daß nämlich die Eigenschaften der Oberfläche durch die Adsorption von Wasserdipolen weitreichend verändert wird. Die zur Ausbildung einer unimolekularen Schicht notwendige Menge Krypton sank nämlich von $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3/\text{g}$ an einer bei 500 ° C ausgeheizten Probe auf $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3/\text{g}$ bei einer

Probe des gleichen Glases, sobald diese vor der Kryptonadsorption in der beschriebenen Weise mit einer unimolekularen Schicht Wasser belegt wurde. Diese Abnahme entsprach einer Verminderung des einschichtvolumens von 26%.

Tabelle 5

Abhängigkeit der BET-Gleichungsparameter von der Wasservorbelegung.

Vorbeleg. H_2O $\text{Ncm}^3/\text{g} \cdot 10^3$	Steigung der BET-Geraden	Achsenabschn. d. BET-Gerad.	$a_m \cdot 10^{-3}$ [Ncm^3/g]	Oberfl. aus a_m in [cm^2/g]
0	320,2	4,5	3,084	189,0
0,550	354,3	4,62	2,79	170,7
2,052	394,2	0,72	2,532	155,1
2,274	398,9	1,75	2,496	152,9
3,268	436,4	4,19	2,270	139,0

Einen unerwarteten Verlauf nahm die BET-Gerade von Krypton bei einer Vorbelegung mit Wasser von $0,550 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3/\text{g}$. Das entspricht einer Belegung von etwa 16%.

Es scheint zunächst, als würde die Wasservorbelegung die nachfolgende Adsorption von Krypton gar nicht beeinflussen. Die BET-Gerade für Krypton verläuft zunächst im Bereich 0,05 bis 0,11 Relativdruck geradlinig mit einer Neigung von 321,5, was einem Oberflächenwert von $185,8 \text{ cm}^2/\text{g}$ entsprechen würde. Dies ist im Rahmen der Meßgenauigkeit der Wert, der einer reinen, unbelegten Glasoberfläche entspricht. ($189,0 \text{ cm}^2/\text{g}$).

Im weiteren Verlauf der Adsorption wird die BET-Gerade zunehmend steiler, was zu einer konvexen Durchbiegung in Bezug auf die Druckachse führt.

Ähnlichen Verlauf zeigen auch die übrigen Krypton-BET-Geraden, die an mit Wasser oder Methanol vorbelegten Oberflächen gewonnen wurden.

Eine Deutung dieses eigenartigen Verhaltens gibt die "Dual Adsorption Theory" von WALKER und ZETTLEROYER (26).

Die Autoren erklären die Durchbiegung der BET-Geraden durch die

ABB.9

KRYPTONISOTHERMEN

bei 77,5° und 90,3° K

$\alpha \cdot 10^{-3} [\text{Ncm}^3 \text{g}^{-1}]$

Wasservorbelegung

•• $0,550 \cdot 10^{-3} [\text{Ncm}^3/\text{g}]$

▲▲ $3,268 \cdot 10^{-3} [\text{Ncm}^3/\text{g}]$

▼▼ reine Oberfläche

$\frac{p}{p_0} \cdot 10^{-3}$

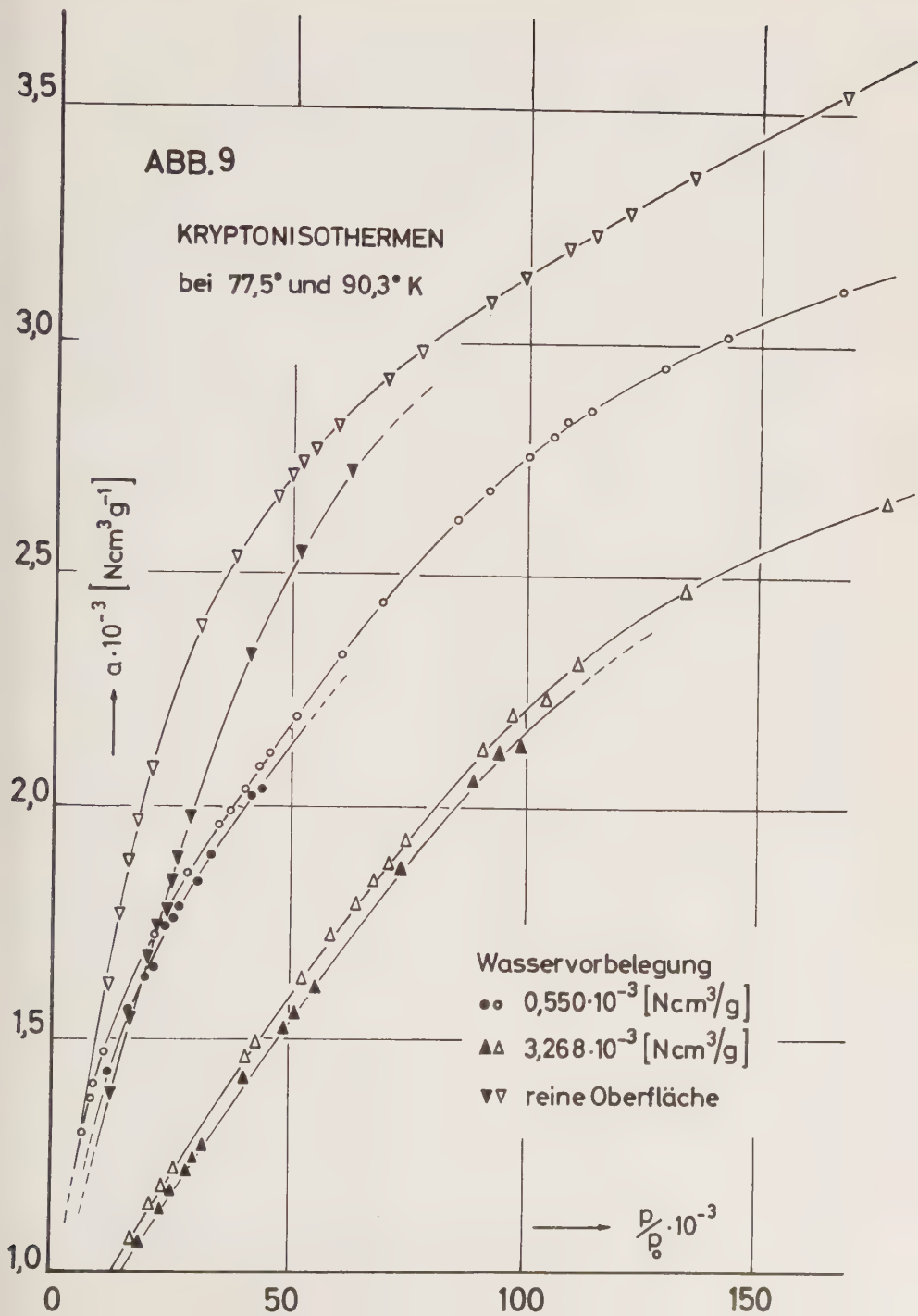


ABB. 10

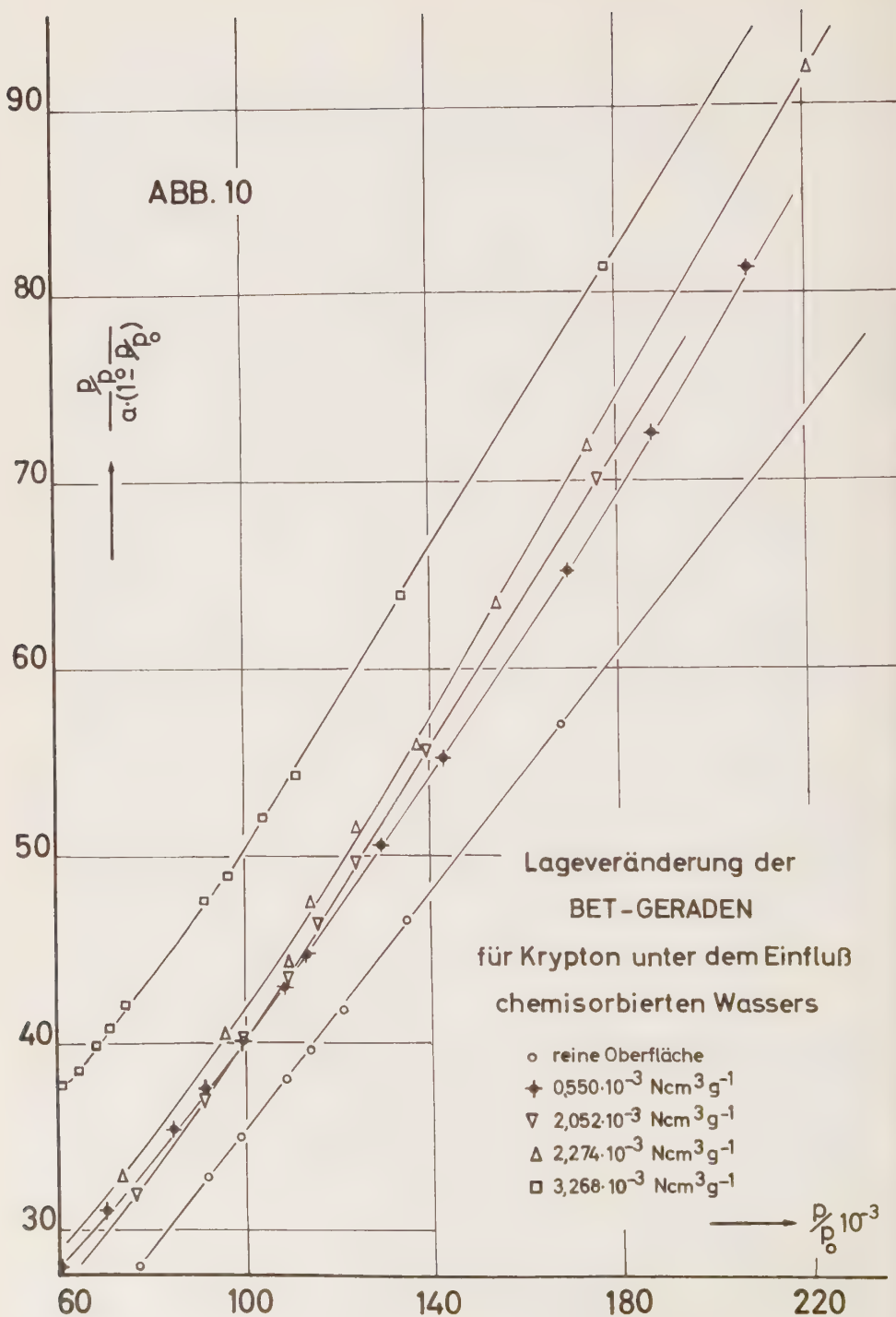


Tabelle 6

Einfluß physikalisch bzw. chemisch sorbierten Wassers
auf die Adsorption von Krypton an Glas.

Relative Gleichgewichtsdrucke und errechnete Daten für
Isothermen in Abb. 9 und BET-Geraden in Abb. 10.

Gemessen an Glasgrieß C, Perlon gesiebt.

$a \cdot 10^{-3}$ [Ncm ³ /g]	$p/p_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{p/p_0}{a \cdot (1-p/p_0)}$
1,624	11,32	7,05
1,774	13,74	7,85
1,889	15,71	8,45
1,976	17,53	9,03
2,012	18,35	9,29
2,087	20,22	9,89
2,393	30,55	13,17
2,539	37,91	15,52
2,517	43,46	17,29
2,671	46,48	18,25
2,715	49,89	19,34
2,742	52,03	20,02
2,772	54,67	20,86
2,824	59,45	22,38
2,924	70,05	25,76
2,985	77,25	28,05
3,094	92,01	32,75
3,144	99,30	35,07
3,204	108,75	38,08
3,237	114,11	39,79
3,281	121,33	42,09
3,361	135,10	46,47
3,547	168,11	56,98
Keine Oberfl. ohne Vorbeleg.		

$a \cdot 10^{-3}$ [Ncm ³ /g]	$p/p_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{p/p_0}{a \cdot (1-p/p_0)}$
1,295	6,54	5,08
1,366	7,81	5,76
1,398	8,51	6,14
1,467	10,37	7,14
1,720	20,44	12,13
1,853	29,75	16,55
1,957	37,20	19,75
1,986	39,17	20,53
2,035	42,13	21,62
2,084	45,25	22,74
2,113	46,89	23,28
2,190	51,29	24,68
2,325	60,33	27,61
2,437	70,22	30,99
2,616	84,64	35,34
2,681	91,53	37,57
2,755	99,67	40,19
2,798	105,57	42,19
2,825	108,52	43,10
2,855	113,28	44,76
2,950	129,89	50,60
3,017	142,90	55,26
3,137	169,84	65,22
Wasservorbelegung: $a=0,550 \cdot 10^{-3}$ Ncm ³ /g		

Tabelle 7

Einfluß physikalisch bzw. chemisch sorbierten Wassers
auf die Adsorption von Krypton an Glas.

Relative Gleichgewichtsdrucke und errechnete Daten für
Isothermen in Abb. 9 und BET-Geraden in Abb. 10.

Gemessen an Glasgrieß C, Perlon gesiebt.

$a \cdot 10^{-3}$ Ncm ³ /g	$p/p_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{p/p_0}{a \cdot (1-p/p_0)}$
2,432	58,51	25,55
2,599	76,57	31,90
2,723	91,36	36,93
2,755	99,75	40,22
2,826	109,46	45,49
2,832	115,99	46,32
2,854	124,17	49,67
2,907	139,38	55,71
3,045	176,16	70,21
Wasservorbelegung: $a=2,052 \cdot 10^{-3}$ Ncm ³ /g		
2,415	73,51	32,86
2,618	95,66	40,40
2,727	114,68	47,51
2,772	124,88	51,48
2,839	137,27	56,04
2,862	144,87	59,20
2,890	154,88	63,42
2,937	174,20	71,84
3,075	220,39	91,94
Wasservorbelegung: $a=2,274 \cdot 10^{-3}$ Ncm ³ /g		

$a \cdot 10^{-3}$ Ncm ³ /g	$p/p_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{p/p_0}{a \cdot (1-p/p_0)}$
1,075	17,40	16,42
1,146	21,85	19,49
1,182	24,07	20,86
1,222	26,52	22,29
1,460	41,84	29,91
1,495	43,96	30,76
1,630	52,98	34,99
1,723	61,01	37,71
1,789	64,49	38,52
1,841	68,31	39,83
1,877	71,12	40,78
1,922	74,71	42,02
2,123	91,74	47,58
2,198	97,00	48,87
2,233	104,21	52,11
2,311	111,57	54,34
2,471	134,49	62,88
2,664	178,15	81,38
Wasservorbelegung: $a=3,268 \cdot 10^{-3}$ Ncm ³ /g		

energetische Inhomogenität der Oberfläche.

In der BET-Theorie wird die Adsorptionswärme E_1 der ersten Schicht konstant und als unabhängig vom Bedeckungsgrad gesetzt.¹⁾

Dies bedeutet, daß ein einziger "c - Wert" die gesamte Oberfläche des Adsorbens ausreichend beschreiben soll. Im vorliegenden Fall unterscheiden sich nun große Teile der Oberfläche in hohem Maße hinsichtlich ihrer chemischen Natur. In Verbindung mit dieser verschiedenartigen Ausbildung der Oberfläche kann man auch verschiedenartige Adsorptionswärmen und damit verschiedenartige "c-Werte" erwarten. Die resultierende Isotherme ist also als Überlagerung zweier Isothermen für die Adsorption an zwei verschiedenen Oberflächen zu deuten.

Unter der Annahme, daß die Oberfläche zwar chemisch verschieden, doch energetisch durch zwei geeignet gewählte "c-Werte" beschreibbar ist, gelangten WALKER und ZETZLEMOYER (26) zu folgender Gleichung:

$$v = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{v_{mA} \cdot c_A}{1+(c_A-1) \cdot x} + \frac{v_{mB} \cdot c_B}{1+(c_B-1) \cdot x}$$

Bei Kenntnis der Parameter c_A und c_B ist es möglich, die Isotherme über den gesamten Druckbereich zu berechnen und die relativen Anteile der beiden energetisch unterscheidbaren Oberflächen zu bestimmen.

b) Methanoladsorption.

Die Adsorption von Methanol verlief im Gegensatz zu der des Wassers völlig normal. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte ohne besondere Verzögerung. Es handelt sich also hier in erster Linie um physikalische Adsorption. Der im Vergleich zur Wasserdampfadsorption völlig andere Verlauf erklärt sich aus der Tatsache, daß unter

1) Bekanntlich ist der Gültigkeitsbereich der BET-Theorie begrenzt durch die Forderung $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$. Hierdurch ist der "most active part of the surface" von der Betrachtung ausgeschlossen. Der konstant geltende Wert für die Adsorptionswärme der ersten Schicht muß also als Durchschnittswert für die Adsorption an den weniger aktiven Teil der adsorbierenden Oberfläche betrachtet werden.

den hier herrschenden Bedingungen Methanol nur in beschränktem Umfang in der Lage ist, die anhydrische Form der Glasoberfläche, in Analogie zu der entsprechenden Reaktion mit Wasserdampf, in ein hälftiges Gemisch von Silanolgruppen und Methoxygruppen zu verwandeln. In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von BALLARD, BROGE, ILER, ST JOHN und MC SHORTER (1) über die Oberflächenveresterung von Silikat zu erwähnen. Die genannten Autoren fanden, daß selbst bei Anwendung hoher Temperaturen und Drucke in Stahlautoklaven nur eine teilweise Veresterung der Silikatoberfläche mit Methanol möglich ist. Nur unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit, - d.h. auch das bei der Reaktion entstehende Wasser muß entfernt werden, - ist der zu erwartende Höchstwert der Veresterung erreichbar.

Es ergab sich für die zu unimolekularer Bedeckung notwendige Menge $a_m = 3,056 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3$ Methanol, bezogen auf 1 g Adsorbens. Durch Vergleich dieses für die unimolekulare Bedeckung von Methanol auf Glas gemessenen Wertes mit der bekannten, durch Kryptonadsorption bestimmten spezifischen Oberfläche des Adsorbens, ergab sich ein Oberflächenbedarfswert von $19,5 \text{ \AA}^2$ für eine Methanolkugel. Der aus der Dichte flüssigen Methanols unter der vereinfachenden Annahme dichtester Kugelpackung berechnete Wert ¹⁾ beträgt $17,7 \text{ \AA}^2$. Die in der Literatur am häufigsten wiederkehrenden Werte liegen zwischen 19,5 und $20,5 \text{ \AA}^2$ (6), was mit dem hier gefundenen Wert gut übereinstimmt.

In welchem Maße eine Vorbelegung mit Methanolmolekülen die Eigenschaften der Glasoberfläche beeinflusst, ergibt sich aus der Verlagerung der BET-Geraden und der Adsorptionsisothermen bei nachfolgender Kryptonadsorption.

Die in Abbildung 11 gezeichnete, durch kreisförmige Meßpunkte O kenntliche Kryptonadsorptionsisotherme an der reinen, bei 500° C ausgeheizten Glasoberfläche zeigt bei einem Relativdruck von 0,1 ein Adsorptionsvermögen von etwa $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3$ Krypton, bezogen

$$1) \quad \sigma = 4,0,866 \left[\frac{M}{4 \cdot \sqrt{2} N_L g} \right]^{2/3}$$

Hierbei bedeuten g die Flüssigkeitsdichte, M das Molekulargewicht und N_L die Loschmidt'sche Zahl.

auf 1 Gramm Adsorbens.

Eine unimolekulare Belegung der Glasoberfläche mit Methanol (in der Abbildung 11 symbolisiert durch ∇) führt bei nachfolgender Kryptonadsorption, wiederum bei gleichem Relativdruck des Kryptions von 0,1, zu einer Bedeckung mit $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3/\text{g}$.

Noch stärker war die Schwächung der Adsorption bei einer Vorbelegung der Glasoberfläche mit $13,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3/\text{g}$ Methanol. Hierbei sank der für den gleichen Relativdruck charakteristische Wert der Kryptonbedeckung auf $1,10 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3/\text{g}$. (Symbolisiert durch $\diamond$)

Im vierten Versuch wurde die Glasoberfläche 3 Tage einer Atmosphäre ausgesetzt, die bei 0°C an Methanoldampf gesättigt war. Hierbei scheint ein Teil der anhydrischen Oberfläche mit dem Methanol unter Bildung von Silanol und $\text{Si} - \text{OCH}_3$ - Gruppen zu reagieren. Durch dreitägiges Pumpen bei 20°C wurde der physikalisch gebundene Anteil der Belegung desorbiert. Das durch Pumpen nicht entfernbare Methanol machte sich durch eine deutlich erkennbare Lageverschiebung der Kryptonadsorptionsisotherme bemerkbar. Die durch aufrecht stehende Dreiecke symbolisierte Isotherme verläuft zwischen der für reine Oberflächen gemessenen und der bei unimolekularer Vorbelegung der Glasoberfläche aufgenommenen Isotherme. Tabelle 8 zeigt eine Zusammenstellung der BET-Gleichungsparameter, wie sie sich nach der Methode der besten Geraden aus dem geradlinigen Teil der Meßpunkte ergeben.

Tabelle 8
Parameter der BET-Gleichung.

Methanol $\text{Ncm}^3/\text{g} \cdot 10^{-3}$	Steigung der BET-Geraden	Achsenabschn. d. BET-Gerad.	$a_m \cdot 10^{-3}$ Ncm^3/g	Oberfl. aus a_m in cm^2/g
0	379,3	4,0	2,616	160,2
1)	436,8	4,3	2,268	138,9
3,0	490,8	11,6	1,990	121,9
13,8	602,8	7,8	1,637	100,3

1) Vorbelegung entstanden durch dreitägiges Abpumpen einer Methanolbelegung.

ABB.11

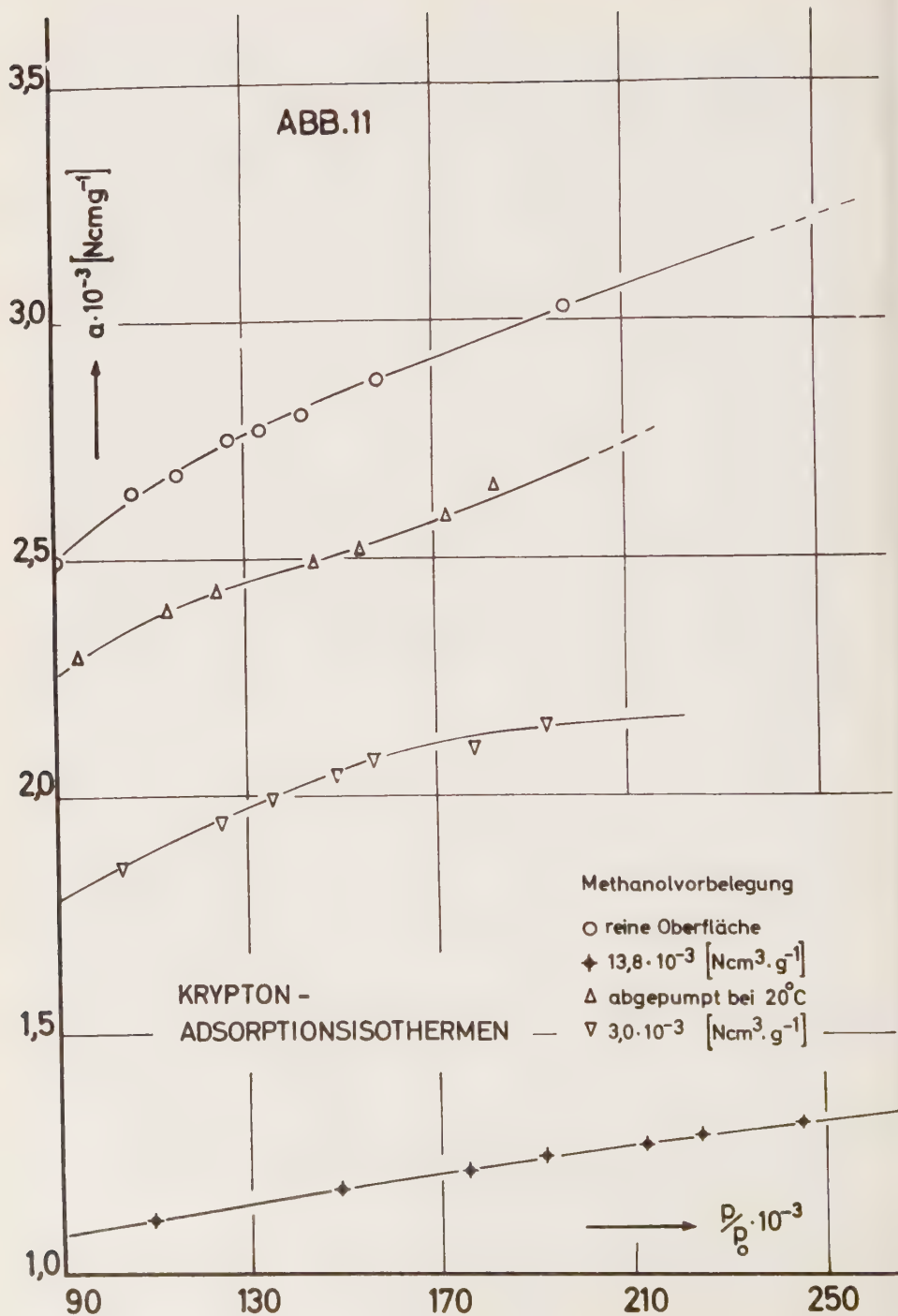


ABB.12

Lageveränderung der
BET - GERADEN
für Krypton unter dem Einfluß
einer Vorbelegung mit Methanol

- reine Oberfläche
- ◆ $13,8 \cdot 10^{-3} \text{ [Ncm}^3 \text{g}^{-1}]$
- △ abgepumpt bei 20°C
- ▽ $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ [Ncm}^3 \text{g}^{-1}]$

$$\frac{p_0}{a \cdot (1 - p_0)}$$

↑

→ $p_0 \cdot 10^{-3}$

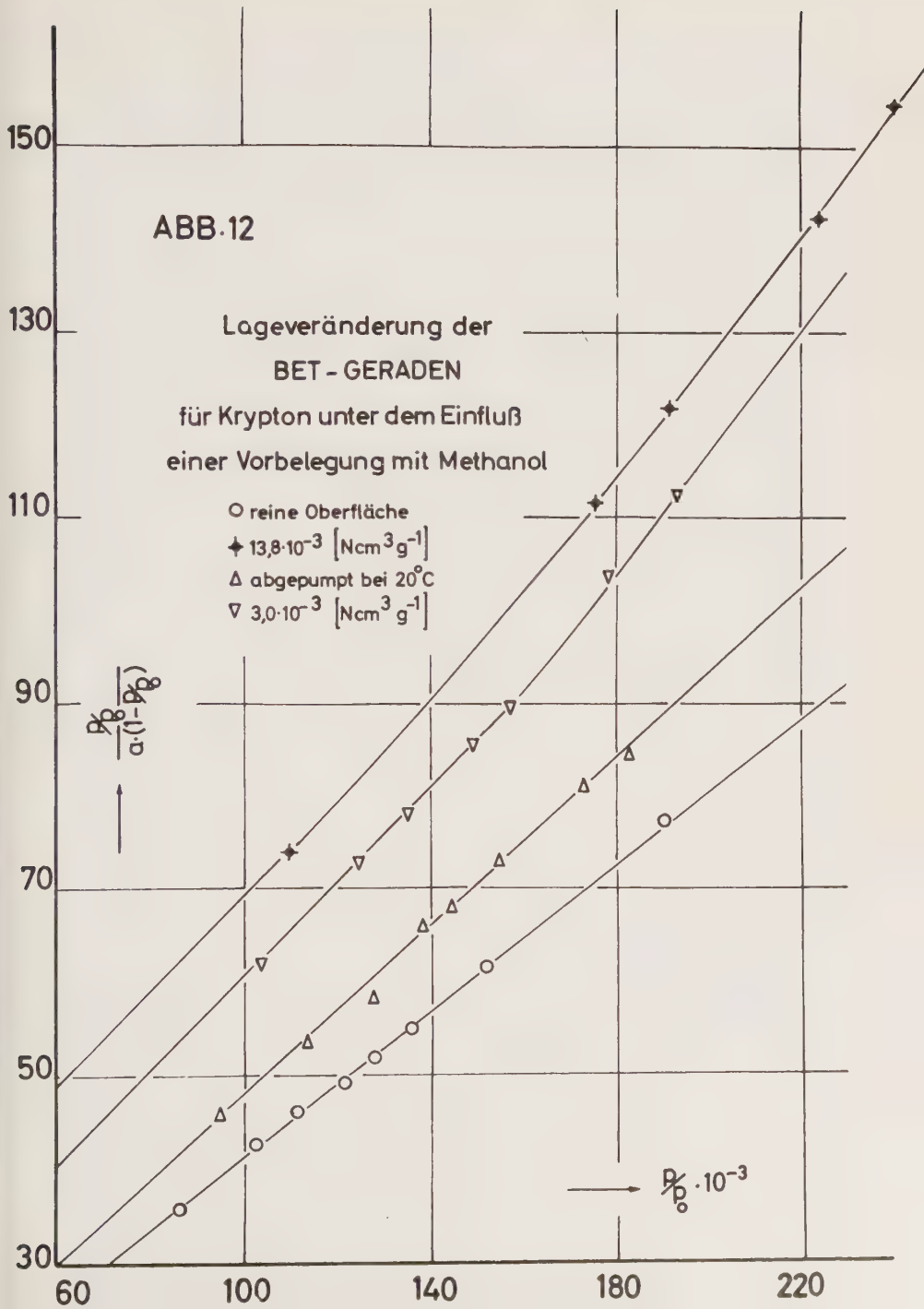


Tabelle 9

Einfluß physikalisch bzw. chemisch sorbierten Methanols
auf die Adsorption von Krypton an Glas.

Relative Gleichgewichtsdrucke und errechnete Daten für
Isothermen in Abb. 11 und BET-Geraden in Abb. 12.

Gemessen an Glasgrieß C, Perlon gesiebt.

$a \cdot 10^{-3}$ Ncm^3/g	$p/p_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{p/p_0}{a \cdot (1-p/p_0)}$
2,346	68,90	31,55
2,496	90,06	39,65
2,640	106,35	45,08
2,674	115,86	49,01
2,755	126,41	52,52
2,770	133,54	55,64
2,802	142,38	59,25
2,875	158,40	65,45
3,027	197,79	81,46

$0=160,2 \text{ cm}^2/\text{g}$ ohne Vorbeleg.

1,112	109,27	74,03
1,174	148,32	104,08
1,213	175,36	111,48
1,237	191,67	121,77
1,269	212,17	125,92
1,289	224,13	142,49
1,317	240,50	154,76
1,368	268,82	174,79

Vorbeleg.: $a=13,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3/\text{g}$

$a \cdot 10^{-3}$ Ncm^3/g	$p/p_0 \cdot 10^{-3}$	$\frac{p/p_0}{a \cdot (1-p/p_0)}$
2,295	94,89	45,69
2,396	113,70	53,53
2,434	123,91	58,12
2,438	138,26	65,81
2,491	144,73	67,95
2,517	154,73	72,71
2,585	172,93	80,88
2,661	182,88	84,12

3 tägliches Pumpen bei 20°C

1,850	103,37	62,31
1,945	124,29	72,98
1,998	135,11	78,18
2,047	149,13	85,60
2,079	157,07	89,65
2,089	178,51	104,02
2,139	193,60	112,22

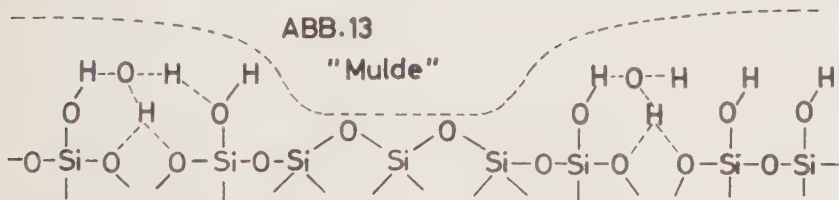
Vorbeleg.: $a=3,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ncm}^3/\text{g}$

9 DISKUSSION DER MESSEERGEBNISSE.

Die beobachtete Verminderung der physikalischen Adsorption von Krypton an Glasoberflächen mit wechselnden Mengen chemisorbierten Wassers oder Methanols ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Menge Krypton, die zur Ausbildung einer unimolekularen Schicht nötig ist. Nachdem v_m und die Oberfläche in direktem Zusammenhang stehen, sind zwei Deutungen dieser Beobachtung möglich:

Zunächst könnte ein Teil der Oberfläche durch Blockierung von Poren durch chemisorbiertes Wasser bzw. Methanol ausfallen und damit zur normalen Kryptonadsorption an den Wänden der Poren keinen Beitrag liefern. Dies wurde den Vorstellungen von EMMETT, wie sie auf Seite entwickelt wurden, entsprechen.

Eine andere Möglichkeit der Deutung (19) wäre eine Abnahme der Packungsdichte der physikalisch adsorbierten Kryptonatome infolge geänderter Polarisierung durch die Glasoberfläche. Um zu einer Modellvorstellung zu gelangen, die dieses Verhalten erklären kann, muß man berücksichtigen, daß das durch Chemisorption gebundene Wasser ebenso wie die physikalisch oder chemisch adsorbierten Methanolkoleküle ausgeprägten Dipolcharakter besitzen. Diese auf der Glasoberfläche orientierten Dipole bilden infolge ihrer gegenseitigen Abstoßung eine mit zahlreichen kleineren und größeren Mulden durchsetzte Schicht.



Unter dem Einfluß der reinen, unvorbelegten Oberfläche wird auch in den physikalisch adsorbierten Kryptonatomen ein Dipolmoment induziert. Gemäß dieser Polarisierung erfahren die Kryptonatome eine gegenseitige Abstoßung, d.h. ihr Flächenbedarf erfährt eine merkliche Vergrößerung.

Es scheint, als würden die Kryptonatome zunächst in den Lücken auf der noch freien Oberfläche adsorbiert. Durch die in der Nachbarschaft der Kryptonatome befindlichen Wasserdipole wird nun die gegenseitige Abstoßung verstärkt, wobei die rücktreibenden Kräfte

innerhalb der physikalisch adsorbierten Schicht größer werden, was im Endergebnis zu einer weniger dichten Packung der Kryptonatome führt. Eine Bestätigung erfährt diese Ansicht durch den in Kapitel 10 mitgeteilten Verlauf der differentiellen Adsorptionswärmen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Für geringe Belegungen streben die differentiellen Adsorptionswärmen von Krypton, gemessen an einer Glasoberfläche mit einer Wasservorbelegung von $0,550 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ den Werten zu, die sich für die differentiellen Adsorptionswärmen von Krypton an der reinen, anhydrischen Oberfläche ergeben hatten. Dieses Verhalten läßt auf eine Gleichartigkeit der Oberfläche zu Beginn der Adsorption schließen. qualitativ ist demnach die beobachtete Abnahme der Kryptonadsorption unter dem Einfluß physikalisch oder chemisch adsorbierter Vorbelegungen durch eine Schwächung der Adsorptionskräfte der Oberfläche des Glases zu erklären. Zieht man die Größe der beobachteten Effekte in Betracht, hat diese Art der Deutung eine weitaus größere Wahrscheinlichkeit, als die erste Erklärung, die die Abnahme von v_m auf eine Blockierung von Poren zurückführt.

Aus Tabelle 10 ergeben sich für die scheinbare Verkleinerung der spezifischen Oberfläche eines Glasgrüßes bei unimolekularer Vorbelegung mit Wasser bzw. Methanol Werte von 26 bzw. 24%. Eine Belegung mit ca. 4 Schichten Methanol führt zu einer Abnahme von insgesamt 37%.

Tabelle 10
Abnahme der unimolekularen Bedeckung von Krypton auf Glas
mit Vorbelegungen von Wasser und Methanol.

Vorbeleg. an H_2O in %	Abnahme von a_m in %	Vorbeleg. CH_3OH in %	Abnahme von a_m in %
16,8	9,7	Siehe Fuß- note Seite 39	13,3
62,8	18,0		
69,6	19,1		
100,0	26,4	100,0	24,0
		ca. 4 Lagen	37,4

In diesem Falle könnte ein Teil der Oberflächenverkleinerung tatsächlich von einer Einebnung der elektronenmikroskopisch sehr gut beobachtbaren Mikrorisse auf der Bruchoberfläche herrühren. (Siehe Abbildung 4 auf Seite). Der Anteil dieser Bereiche mit einer charakteristisch wellenförmigen Oberflächenstruktur wurde zu etwa 5 bis 10% geschätzt. ¹⁾

Die Frage, ob die in Abbildung 4 gezeigten Mikrorisse nur Treppen in der Oberfläche sind, oder ob die steil abfallenden Kanten sich in die Tiefe des Glaskörpers fortsetzen hat eine gewisse Bedeutung. Diese in die Tiefe gehenden Risse hätten grundsätzlich ähnliche Eigenschaften wie Mikroporen. Der von ihnen gestellte Oberflächenanteil würde zu einem großen Teil bei der Adsorptionsmessung mit erfaßt. Es fragt sich jedoch, ob bei der Laugung nach DIN 12111 der Extraktionseffekt in Bezug auf Alkaliionen nicht sehr stark hinter der der freien Glasoberfläche zurückbleibt. Hierdurch könnte die Zuordnung einer Laugung zu einer gegebenen Griesoberfläche problematisch werden.

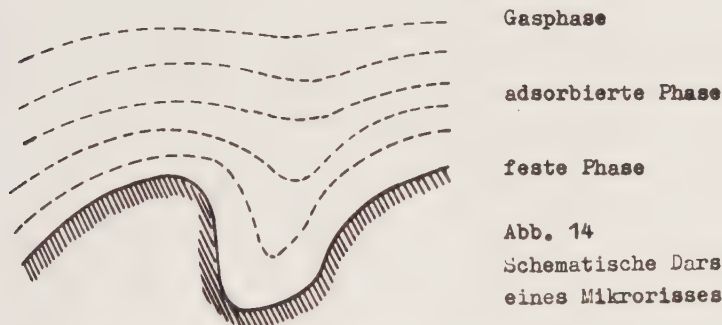


Abb. 14
Schematische Darstellung
eines Mikrorisses.

Ein sehr plausibles Modell für diesen Einebnungseffekt durch Mehrschichtenadsorption bringt BRUNAUER in "The Adsorption of Gases and Vapours" Oxford University Press 1945, Seite 97.

¹⁾ Eine genauere Auskunft über den wahren prozentualen Anteil dieser Mikrorisse zur Gesamtoberfläche verlangt ein größeres elektronenmikroskopisches Aufnahmемaterial. Das Ergebnis wird von der jeweiligen Glassorte abhängig sein. Eine solche Untersuchung war im Rahmen dieser Dissertation nicht vorgesehen.

10 ADSORPTIONSWÄRMEN VON KRYPTON AN GLAS.

Wenn die oben entwickelte Vorstellung über den Mechanismus der Kryptonadsorption auf Oberflächen mit mehr oder weniger starker Vorbelegung an chemisorbiertem Material richtig sein sollte, müßte sich der überaus qualitative Begriff der "Verminderung des Adsorptionsvermögens" präziser durch Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärmen von Krypton auf den entsprechend vorbehandelten Glasoberflächen fassen lassen.

Gestützt wird diese Annahme durch die starke Abhängigkeit der "c-Werte" der BET-Gleichung von einer Restbelegung an chemisorbiertem Wasser, wie sie im Verlauf der Ausheizversuche in Kapitel 7 (siehe Tabelle 4), sowie von einer Vorbelegung mit Wasser und Methanol, wie sie in Kapitel 8 beobachtet wurde. Bekanntlich spiegeln sich in diesen Werten die energetischen Verhältnisse auf der Oberfläche und innerhalb der adsorbierten Schicht.

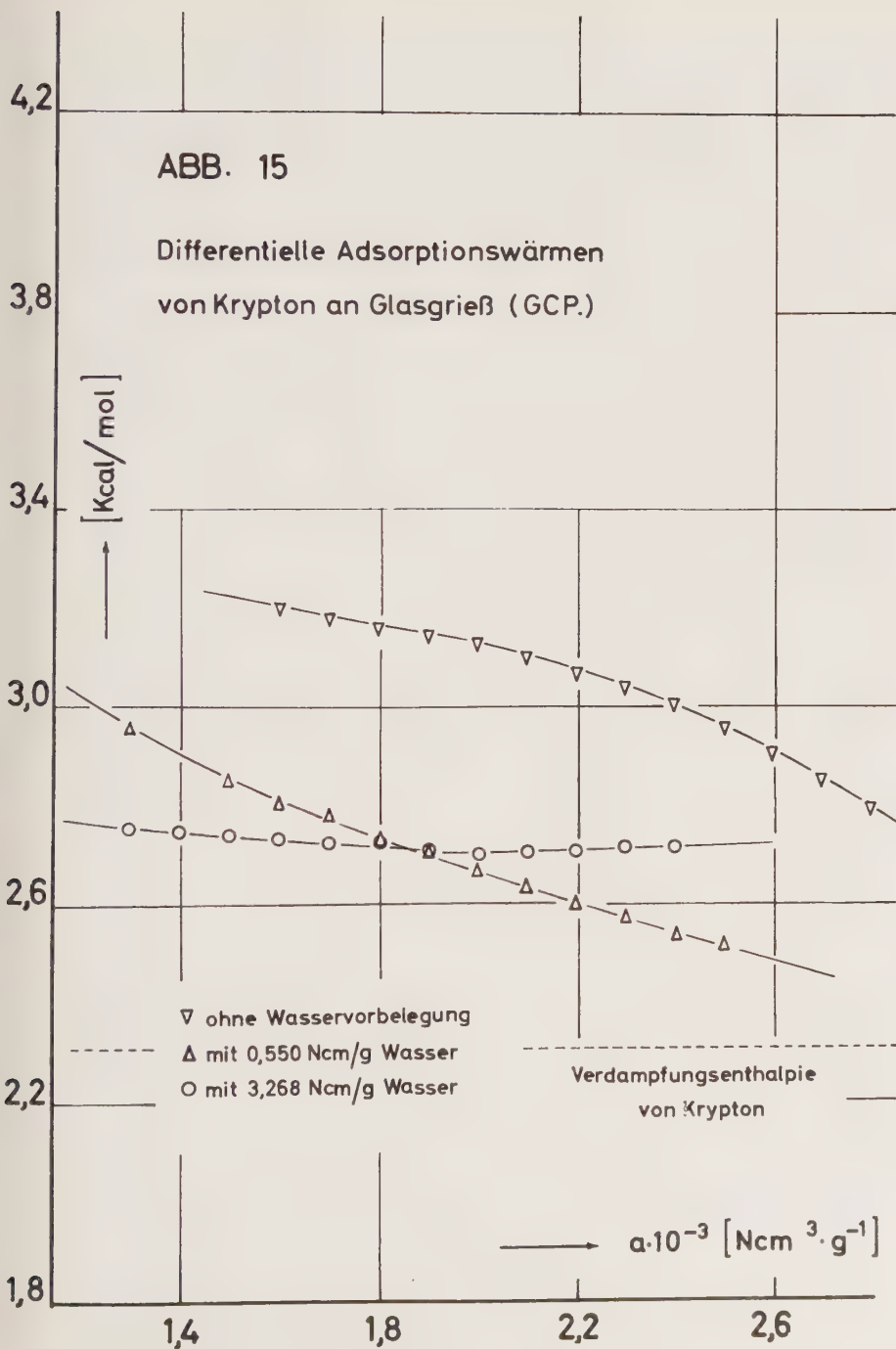
Um zu einer quantitativen Aussage zu gelangen, wurden die differentiellen Kryptonadsorptionswärmen bei wasservorbelegungen von 0, 0,550 und $3,268 \cdot 10^{-3}$ Ncm³/g aus der Temperaturabhängigkeit der Isosteren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77,4° K) und der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (90,3° K) bestimmt. Die Arbeitstechnik ließ bei diesen Versuchen eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,02^\circ$ K zu.

Die Verhältnisse sind in Abbildung 15 dargestellt. Den oben angestellten Überlegungen entsprechend zeigte das Krypton an der reinen, anhydrischen Oberfläche mit ihren (δ^+) und (δ^-) Stellen eine deutlich höhere Adsorptionswärme, als an den mit Wasser vorbelegten Teilen.

Bei gleicher Kryptonbedeckung $a = 1,4$ Ncm³/g beträgt die differentielle Adsorptionswärme für die mit unimolekularer Vorbelegung versehene Oberfläche etwa 2,7 Kcal/Mol. Auf der unbelegten, anhydrischen Oberfläche lag dieser Wert zwischen 3,2 und 3,3 Kcal/Mol, während er auf einer mit 0,55 Ncm³/g Wasser vorbelegten Oberfläche (17%) rund 2,9 Kcal/Mol betrug. Bemerkenswert ist die energetische Gleichartigkeit einer mit einer unimolekularen wasserschicht bedeckten Oberfläche gegenüber Krypton im experimentell zugänglichen Bereich von $1,2$ bis $2,6 \cdot 10^{-3}$ Ncm³/g Kryptonbelegung.

ABB. 15

Differentielle Adsorptionswärmen
von Krypton an Glasgrieß (GCP.)



11 ZUSAMMENFASSUNG.

Mit Hilfe der Kryptonadsorption nach der BET-Methode war es möglich, die Reproduzierbarkeit der Oberflächenausbildung des gleichen Glasgrießes bei standardisierten Bedingungen der Probenbereitung zu bestätigen. Unterschiede der spezifischen Oberfläche wurden jedoch bei der Untersuchung zweier verschiedener Gläser mit verschiedener chemischer Zusammensetzung gefunden.

Die Verwendung verschiedenartigen Siebmateri als bei der Herstellung der Grieße hat einen beträchtlichen Einfluß auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche. Dies könnte sowohl auf einer Verschmierung der Oberfläche durch den Materialabrieb, als auch auf verschiedenartigen Trennfaktoren der Maschen, etwa im Sinne einer abweichenden Kornstatistik beruhen.

Diese Effekte könnten Anlaß geben, die Normvorschrift DIN 12111 besonders im Hinblick auf das zu verwendende Siebmaterial, noch einmal sorgfältig zu überprüfen, worauf auch FISCHER und HECKEL l.c. hinweisen.

Der thermische Abbau der Wasservorbelegung wurde an einem mittels Perlonsieben bereiteten Alkaliglasgrieß in seinem Einfluß auf die Lage der Kryptonadsorptionsisotherme bzw. der BET-Geraden verfolgt. Es wurde eine deutliche Abhängigkeit der Lage der Kryptonisotherme, sowie der Parameter der BET-Gleichung von der thermischen Behandlung und Ausheizzeit beobachtet. Die Versuche zeigten, daß zur Festlegung einer reproduzierbaren Oberfläche eines Alkalisilikatglases die Anhydrierung der Silanolgruppen erreicht werden muß. Für die praktisch vollständige Befreiung der Oberfläche eines solchen Glases von der Wasservorbelegung und weiterhin für die Anhydrierung der an der Oberfläche befindlichen Silanolgruppen empfiehlt sich ein Evakuieren von 20 Stunden bei 350° C. Beläßt man die Probe 600 Stunden bei einer Temperatur von 500° C, so tritt infolge eines beginnenden Sinterprozesses eine Abnahme der spezifischen Oberfläche von etwa 15% auf.

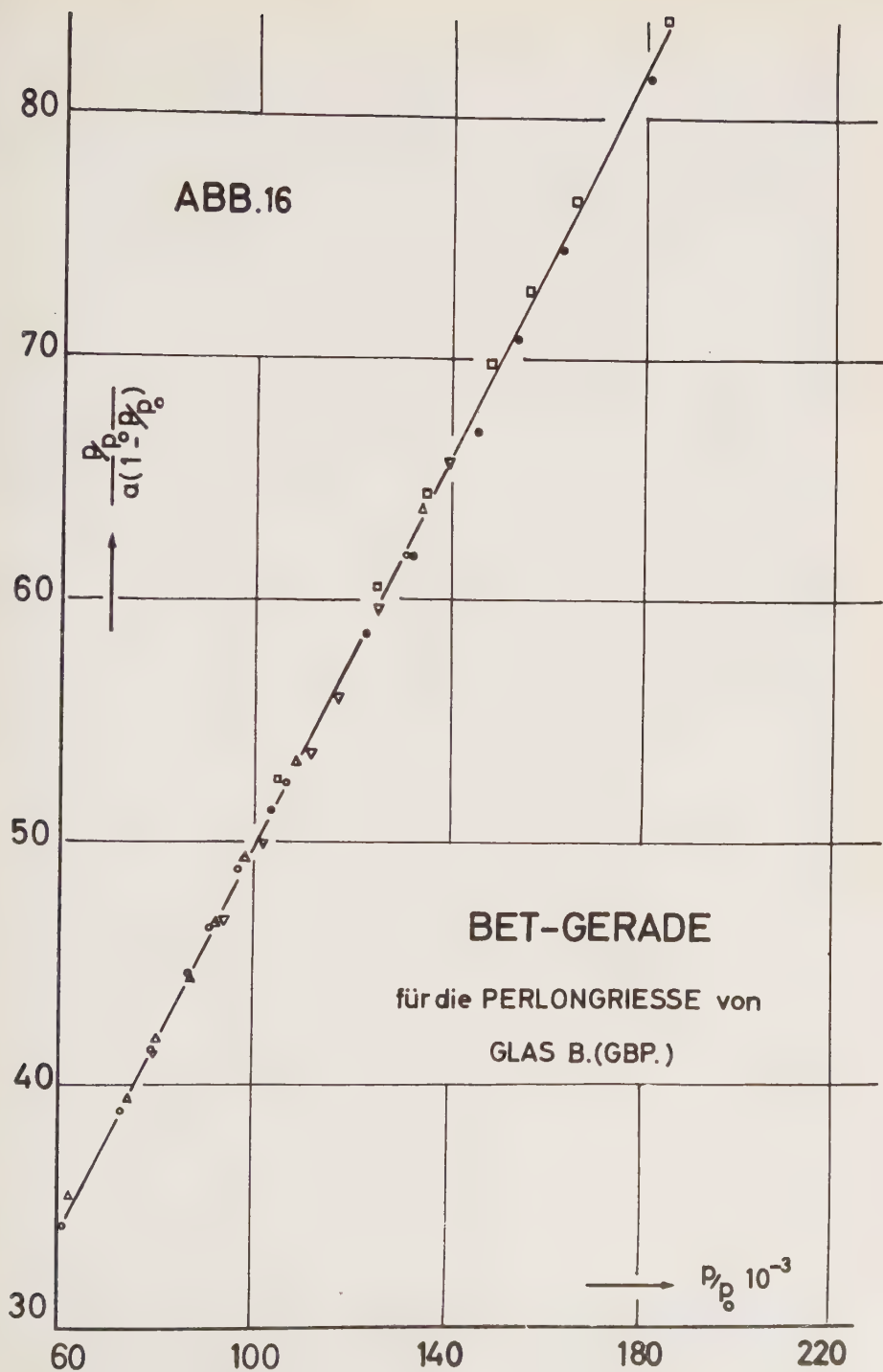
Vorbelegungen mit wechselnden Mengen von Wasser bzw. Methanol zeigten einen weitreichenden Einfluß dieser Vorbelegungen auf die Parameter der BET-Geraden und auf die Lage der Kryptonadsorptionsisothermen. Dieses Verhalten steht zwar im Widerspruch zu der bisherigen Auffassung, daß chemisorbierte Schichten keinen Einfluß

auf die physikalische Adsorption haben sollen, solange keine Poren blockiert werden. Es wird jedoch in dieser Arbeit ein Modell für die Kryptonadsorption, das die chemische wie energetische Heterogenität derartiger Oberflächen berücksichtigt, diskutiert. Hierbei wird eine lockerere Packung des Kryptons infolge verstärkter Polarisierung der adsorbierten Atome in der Umgebung der chemisorbierten Wasser- bzw. Methanoldipole in Betracht gezogen, was zu einem größeren Oberflächenbedarfswert für das adsorbierte Krypton führt. Eine Beeinflussung der Adsorption von Krypton durch Blockierung von Poren könnte möglicherweise bei der etwa 4 Moleküllagen umfassenden Vorbelegung der Glasoberfläche mit $13,8 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ Methanol erfolgen. In diesem Falle könnte die starke Abnahme der spezifischen Oberfläche durch die Einebnung tatsächlich vorhandener Mikrorisse erklärt werden.

Die vergleichsweise stärkere Wechselwirkung der reinen, anhydrierten Oberfläche mit Krypton wurde durch Messung der differentiellen Adsorptionswärmen von Krypton an Glas bewiesen. Dementsprechend zeigten Glasoberflächen mit Vorbelegungen beträchtlich kleinere Werte für die differentiellen Adsorptionswärmen.

Die über die Isosteren gewonnenen differentiellen Adsorptionswärmen gestatten also Aussagen über den Zustand von Glasoberflächen in Abhängigkeit von Vorbelegungen mit Wasser und Methanol. Wahrscheinlich lassen sich mit anderen Substanzen ähnliche Effekte auf der Glasoberfläche nachweisen.

ABB.16



BET-GERADE

für die PERLONGRIESSE von
GLAS B.(GBP.)

ABB.17

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)}$$


BET-GERADE

für die PERLONGRIESSE von
GLAS C.(GCP)


$$\frac{p}{p_0} \cdot 10^{-3}$$

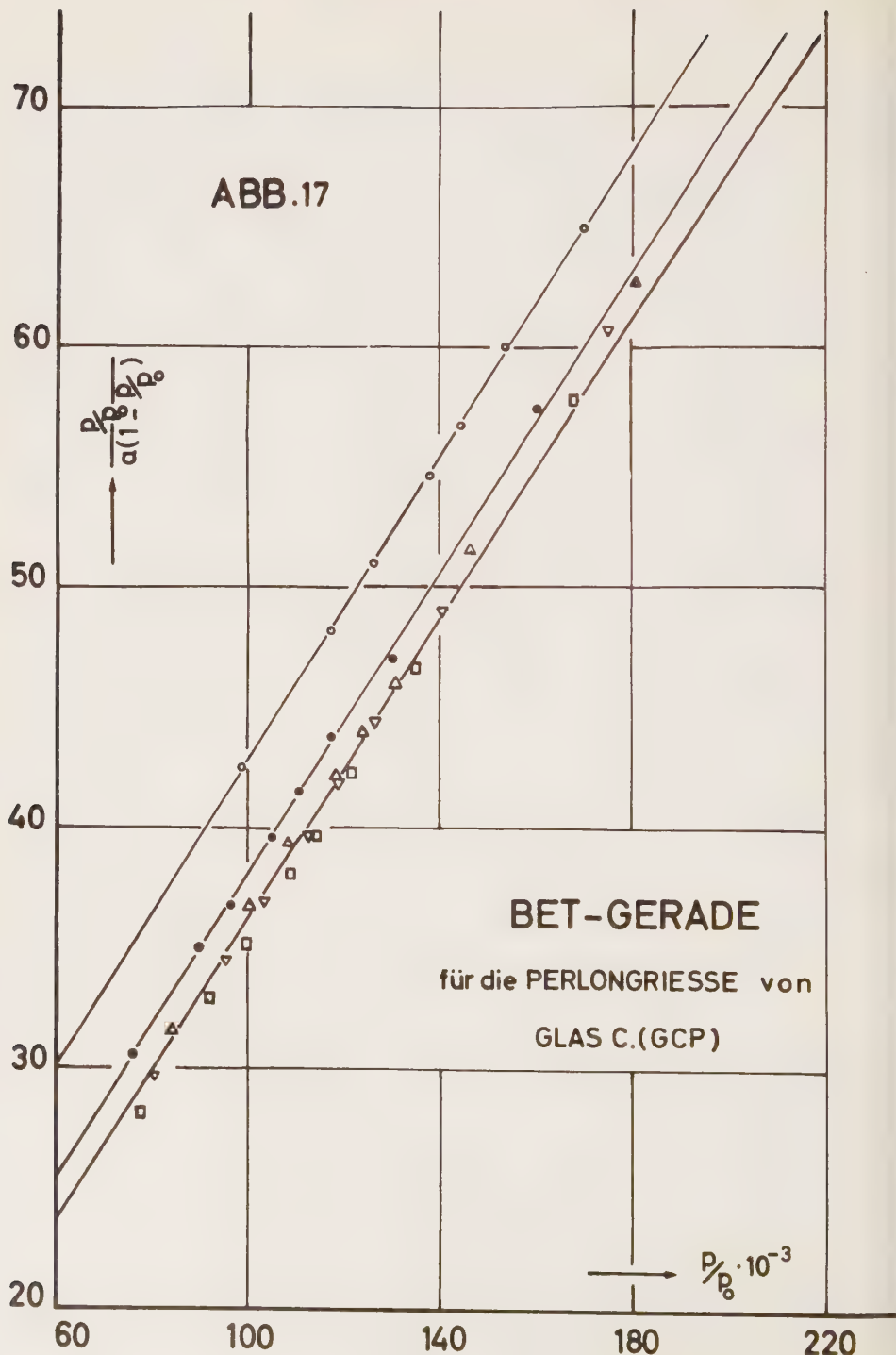


ABB. 18

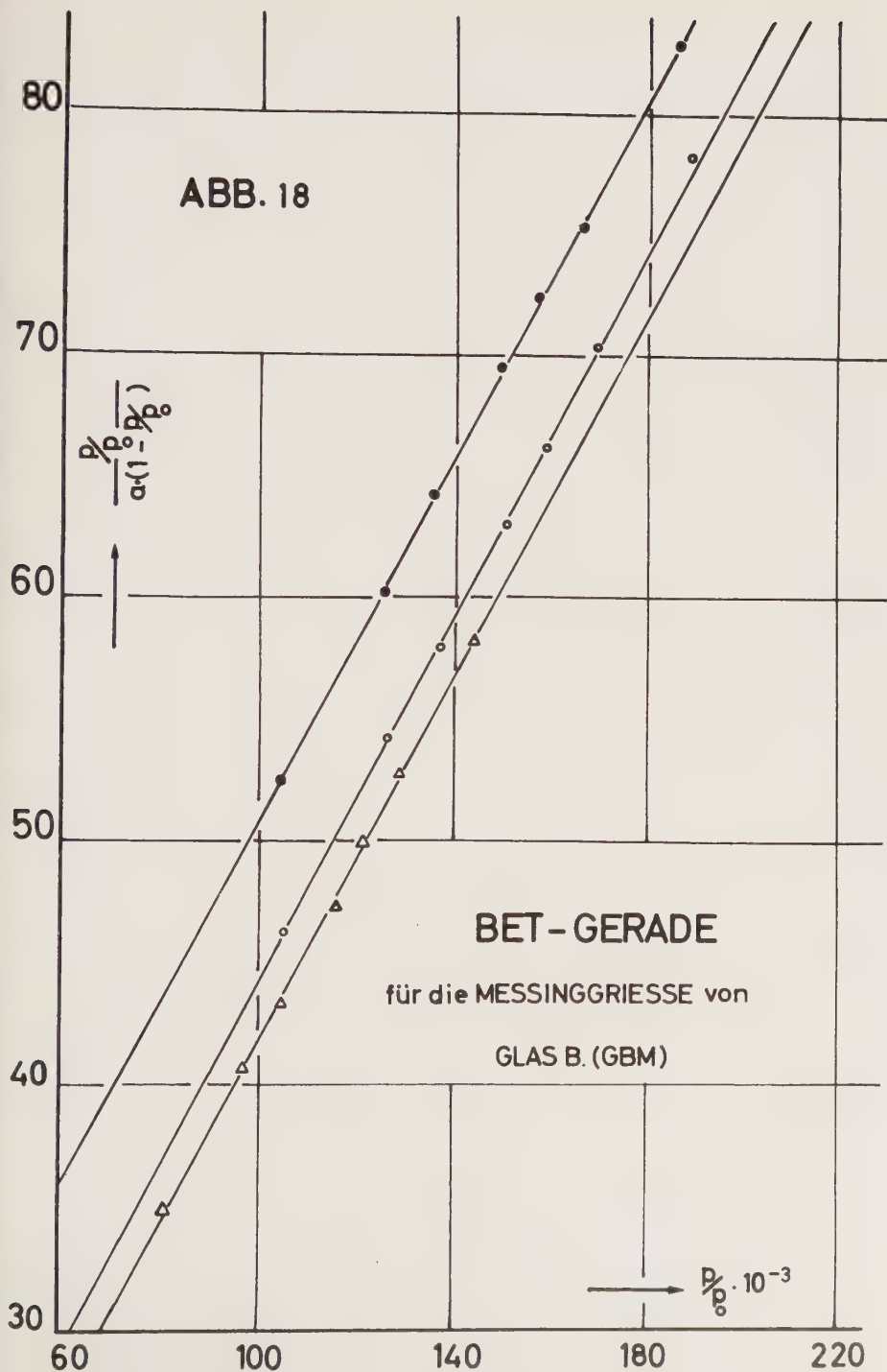


ABB. 19

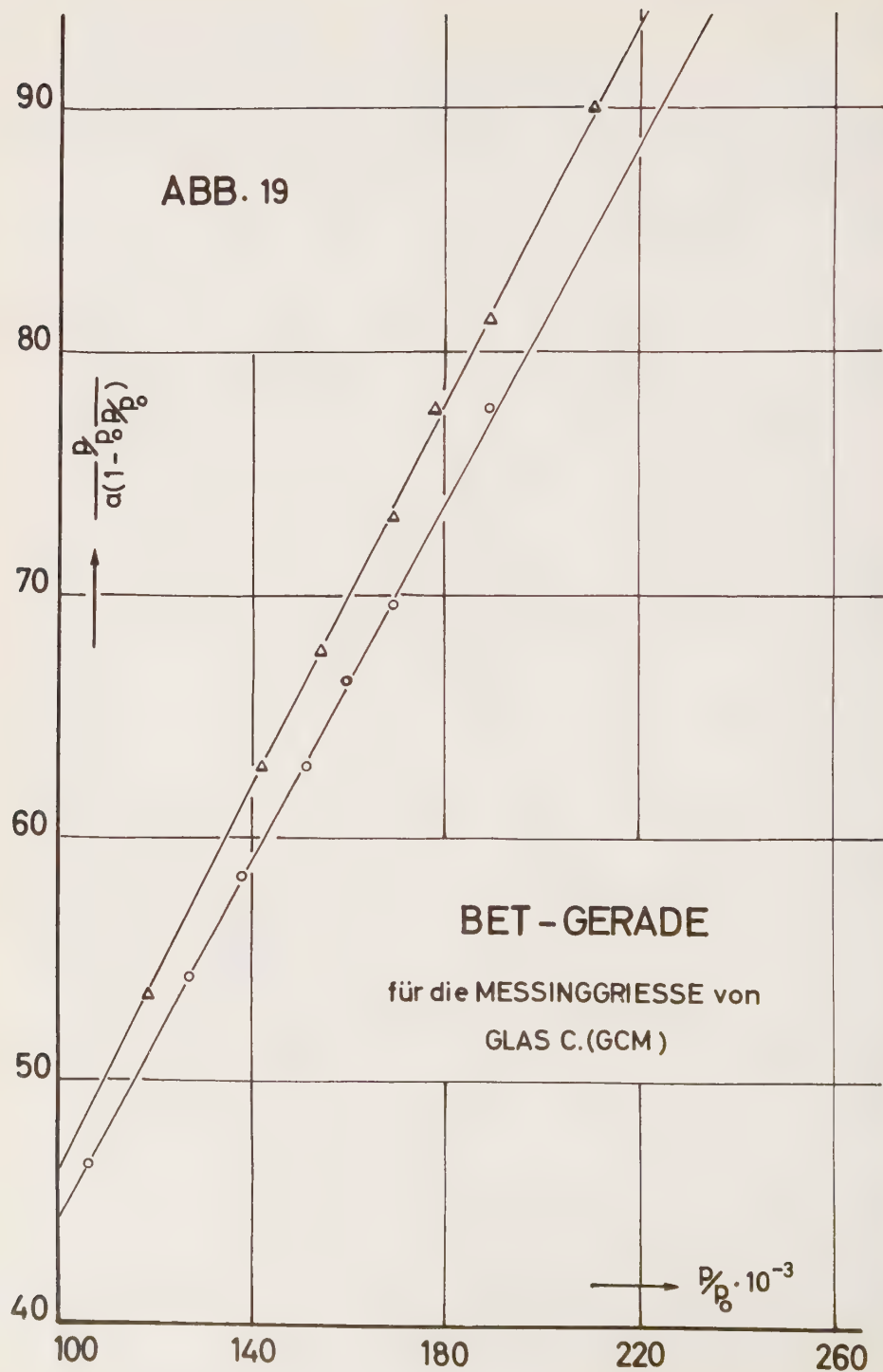


ABB. 20

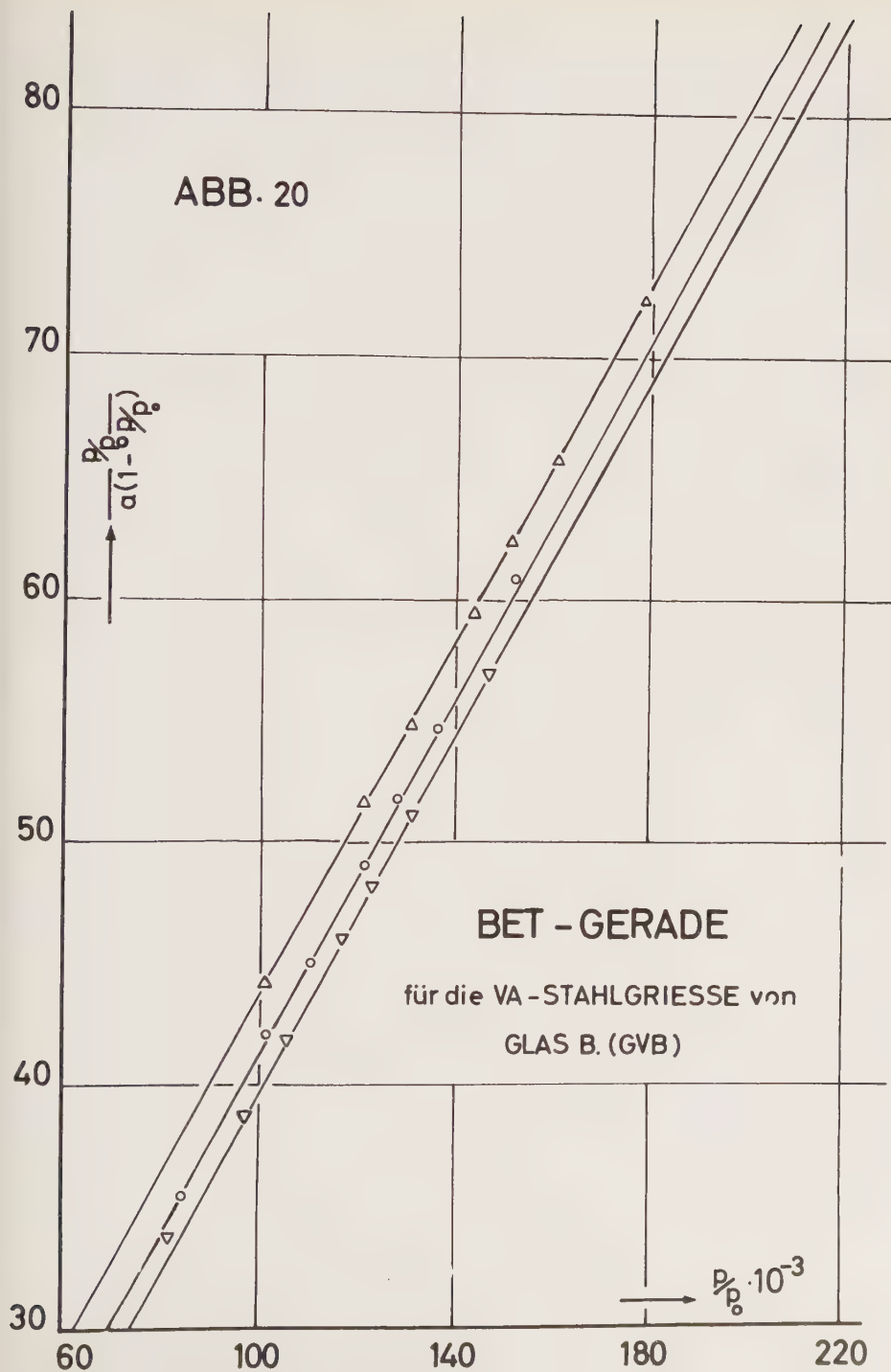
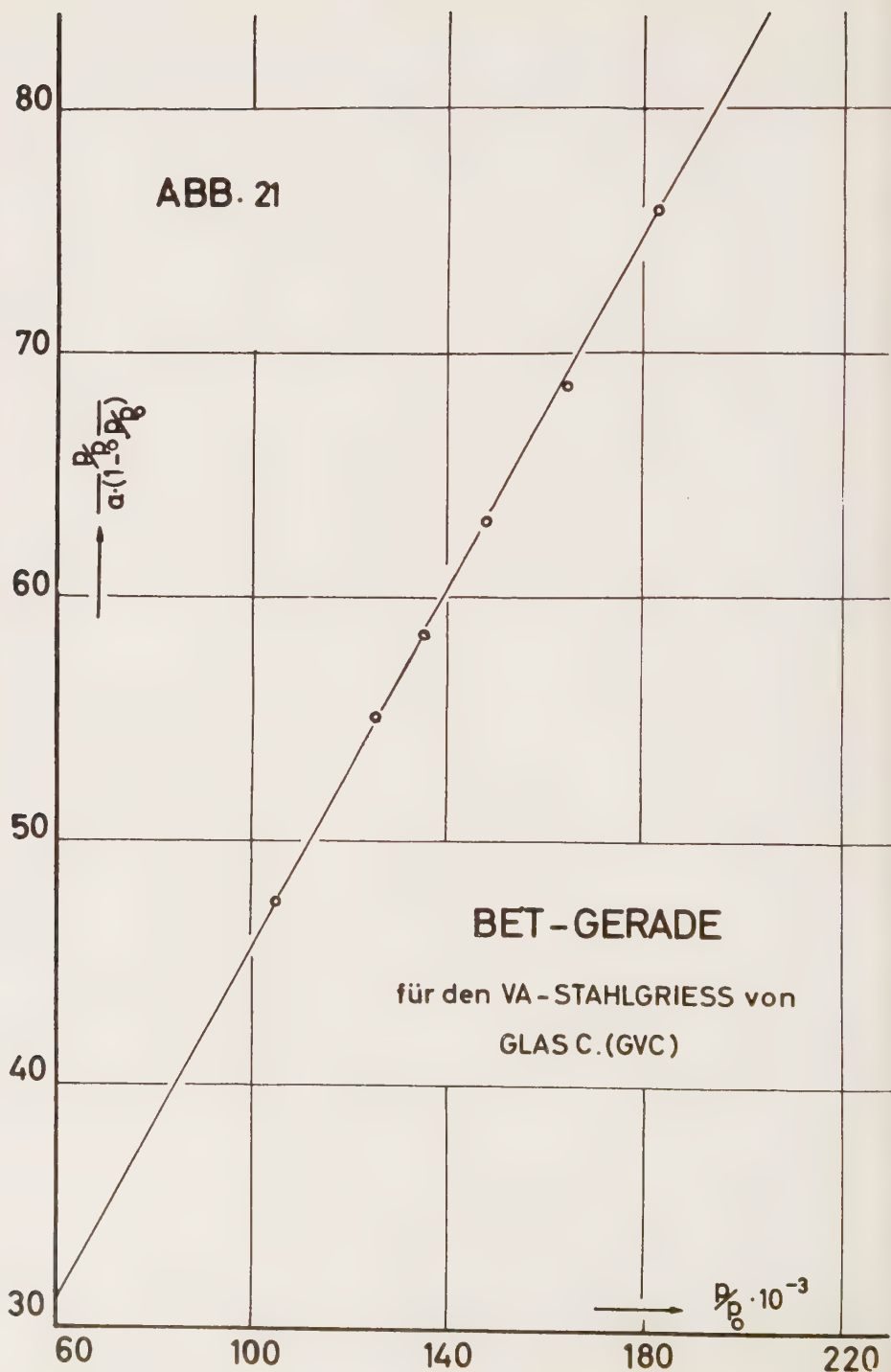


ABB. 21



13 LITERATURVERZEICHNIS.

- (1) BALLARD, C.C., E.C. BROGE, R.K. ILER, D.S. ST JOHN und J.R. Mc WHORTER.
J. phys. Chem. 65 (1961) 20
- (2) BEEBE, R.A., J.B. BECKWITH und J.M. HONIG.
J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) S. 1554 - 1558
- (3) BRUNAUER, ST., P.H. EMMETT und ED. TELLER.
J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) S. 309 - 319
BRUNAUER, ST.
Physical Adsorption of Gases and Vapours,
Oxford University Press 1945
- (4) DAVIS, R.F., T.W. DeWITT und P.H. EMMETT.
J. physic Colloid. Chem. 51 (1947) S. 1232 - 1248
- (5) DIETZEL, A.
Kolloid - Z. 100 (1942) S. 368 - 380
- (6) DRY, M.E. und R.A. BEEBE.
J. phys. Chem. 64 (1960) S. 1300
- (7) FLÖRKE, O.W., L.H. LEHNERT und H. SCHOLZE.
Glastech. Ber. 29 (1956) S. 169 - 174
- (8) HARVEY, G.G.
J. chem. Phys. 7 (1939) S. 878
- (9) HECKEL, E.
Dissertation, Frankfurt /M. 1961
- (10) KISTERMANN, F.
Dissertation, Frankfurt /M. 1960
- (11) KNOLL, P.
Dissertation, Frankfurt /M. 1960
- (12) KÜHNE, K.
Glastech. Ber. 33 (1960) S. 241 - 245
- (13) LIANG, S. Chu.
Can. J. Chem. 33 (1955) S. 279 - 285
- (14) Mc IVER, D.S. und H.H. TOBIN.
J. phys. Chem. 65 (1961) S. 1665
- (15) MORGAN, J. und B.E. WARREN.
J. chem. Phys. 6 (1938) S. 666
- (16) PORAI-KOSHITS, E.A.
Glastech. Ber. 32 (1959) S. 450 - 459

- (17) ROSENBERG, A.J.
J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) S. 2929 - 2934
- (18) ROSENBERG, A.J.
Paper to 128th National Meeting
Am. Chem. Soc. Minneapolis 11-16 Sep 1955
Division of colloidal Chemistry
/Ref. Chem. Engng News 33 (1955) 39, S. 4042/
- (19) SASTRI, M.V.C., T.S. VISWANATHAN und T.S. NAGARJUNAN.
J. phys. Chem. 63 (1959) S. 518
- (20) SCHLOTER, H.G.
Diplomarbeit, Frankfurt /M. 1960
- (21) SHERWOOD, R.G.
J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) S. 1645 - 1653
- (22) STÖBER, W.
Kolloid-Zeitschr. 145 (1956) S. 17 - 46
- (23) STONE, F.S. und P.F. TILEY.
Nature 167 (1951) S. 654
- (24) TEICHNER, S.J. und J.A. MORRISON.
Trans. Faraday Soc. 51 (1955) S. 961
- (25) VORNORM DIN 12111
Prüfung von Glas. Bestimmung der Wasserbeständigkeit
- (26) WALKER, W.C. und A.C. ZETTMAYER.
J. phys. Chem. 52 (1948) S. 47
- (27) WOLOCK, J. und B.L. HARRIS.
Indust. Engng Chem. 42 (1950) Nr. 7, S. 1347 - 1349
- (28) ZACHARIASEN, W.H.
J. chem. Phys. 3 (1925) S. 158

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. P. Royen, möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und Hinweise, die er mir im Verlauf der Arbeit gegeben hat, sowie für seine verständnisvolle Förderung und stete Anteilnahme, herzlich danken.

Weiter danke ich Herrn Dr. Stein von der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e.V. für seine Hilfe bei der Beschaffung von Originalliteratur, dem Fonds der Chemie (Verband der chem. Industrie e.V.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Forschungsmitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

Lebenslauf

Am 10. September 1933 wurde ich, Hans Schlöter, als Sohn des städt. Angestellten Karl Schlöter und seiner Ehefrau Theresia, geb. Ries, in Amberg geboren.

Von 1939 bis 1943 besuchte ich die Volksschule in Aschaffenburg und trat dann in das humanistische Gymnasium der gleichen Stadt über. Nach dessen Zerstörung 1944 wechselte ich in die Oberrealschule für Knaben der Stadt Aschaffenburg über, wo ich im Juni 1953 die Reifeprüfung ablegte. Nach meiner Zulassung zum Chemiestudium immatrikulierte ich mich an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt/Main.

Im Herbst 1956 legte ich die Diplomchemikervorprüfung ab und im Dezember 1959 bestand ich die mündliche Diplomhauptprüfung.

Meine Diplomarbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Royen in der Zeit von Januar bis Juni 1960 im Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt an. Im Anschluß daran erarbeitete ich meine Dissertation unter der Anleitung desselben Lehrers an gleicher Stelle.

Meine akademischen Lehrer waren: Czerny, Dänzer, Fischer, Gleu, Hartmann, Hartner, Müser, O'Daniel, Pfeleiderer, Ried, Royen, Sauer, Schläfer, Schmidt-Thome, Siedel, Wieland, Winnacker.

